MÉMOIRES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

DE L'INSTITUT IMPÉRIAL

DE FRANCE.

TOME XXVI.



PARIS,

LIBRAIRIE DE FIRMIN DIDOT FRÈRES, FILS ET Cie,

IMPRIMEURS DE L'INSTITUT IMPÉRIAL, RUE JACOB, 56

1862.

TABLE DES ARTICLES

CONTENUS

DANS LE VINGT-SIXIÈME VOLUME

DE LA NOUVELLE COLLECTION DES MÉMOIRES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

FIN DE LA TABLE DU VINGT-SIXIÈME VOLUME.

ÉLOGE HISTORIQUE

DU B^ON^ LÉOPOLD DE BUCH,

L'UN DES HUIT ASSOCIÉS ÉTRANGERS DE L'ACADÉMIE,

PAR M. FLOURENS,

SECRÉTAIRE PERPÉTUEL.

Lu à la séance publique annuelle du 28 janvier 1856.

« A compter des premières années du siècle de Louis XIV, « il s'est fait, dit Voltaire, dans nos arts, dans nos esprits, « dans nos mœurs, une révolution générale, qui doit servir « de marque éternelle à la véritable gloire de notre patrie. » — « Cette révolution, ajoute-t-il, ne s'arrêta point en France; « elle s'étendit en Angleterre, porta le goût en Allemagne, « et ranima l'Italie qui languissait... »

C'est, en effet, vers le temps heureux dont parle Voltaire, que l'on a vu se former, entre toutes les nations d'Europe, une émulation de travail et de gloire, et comme une alliance des esprits, qui, se sentant plus forts par l'appui même qu'ils se sont prêté, en sont venus jusqu'à se poser ces

grandes et fondamentales questions, dont la solution sem devoir nous rester éternellement cachée.

En Allemagne, un des hommes qui ont le plus cont à faire pénétrer dans la science le courage des grands ef a été Leibnitz.

Tandis que ce rare génie méditait le projet de don son pays une vaste association littéraire et scientif une colonie de savants français, condamnés à l'exil par vocation de l'édit de Nantes, vint s'abriter auprès d Ce fut un secours précieux dont il profita. L'Académ Berlin fut instituée. Mais l'ère de prospérité dura peu.

Survint le règne de Guillaume Ier, tacticien rigoureu ne songeait qu'à la guerre, ne mesurait le mérite de s jets qu'à la hauteur de leur taille, et définissait les sav de *frivoles inutilités*. La docte Assemblée se vit, dès c ment, fort délaissée, et ne se releva que sous l'influen grand Frédéric.

Celui-ci ne déguisait rien de ses goûts pour la Fra en aimait tout: la littérature, la philosophie, la lang surtout les beaux esprits, qu'il eût voulu lui enleve pour les fixer à Berlin.

A défaut de Voltaire ou de d'Alembert, il nous Maupertuis, et le fit président de son Académie.

Frédéric imprimait à tous les ressorts intelligents nation l'ardeur qui le dominait. Éclairées par son exe les familles les plus anciennes et les plus nobles comp que c'était s'honorer que de vouer leurs fils à ces la énergiques et supérieurs de l'esprit, source inépuisable, la patrie, d'un fructueux éclat.

A Stolpe, dans l'Uckermark, et dans le calme d'une belle habitation, domaine patrimonial possédé depuis des siècles, une de ces familles, qui déjà comptait des hommes illustres dans les lettres et dans la diplomatie, voyait s'élever, au milieu d'un groupe gracieux de frères et de sœurs, un jeune rêveur intelligent, actif, mais brusque, méditatif, qui abandonnait les jeux et les joies de son âge pour vouer à la belle nature, au milieu de laquelle il grandissait, toute son admiration enfantine.

Après une première instruction sérieusement suivie, le jeune Léopold de Buch, né le 26 avril 1774, quitta les bords de l'Oder pour aller, à peine âgé de seize ans, commencer de nouvelles et plus sévères études.

Une légende populaire, consacrée par l'orgueil national, raconte que sa mère le vit s'éloigner sans trop d'amertume, car, disait-elle, *elle concevait de grandes espérances.*

C'est à l'étude des mines, premier degré qui conduit à la géologie, que notre jeune homme voulait consacrer ce qu'il se sentait d'aptitude et d'énergie.

Peu de sciences sont à la fois plus récentes que la géologie, et plus anciennes.

Dans tous les temps, les hommes se sont demandé comment le globe qu'ils habitent s'était formé, et la question a toujours paru fort embarrassante.

Aussi quelques philosophes anciens, pour se tirer d'affaire, avaient-ils pris le parti, du moins très-commode, de supposer le monde éternel.

Heureusement qu'un écrivain, beaucoup plus ancien que ces philosophes, et beaucoup plus savant, quoiqu'il ne son-

geât pas à l'être, nous avait transmis une indication, singulièrement fidèle, de la manière dont les choses ont commencé, et de tout le chemin qu'elles ont eu à faire pour arriver au point où nous les voyons.

Le livre de Moïse devint, à la fin du XVII[e] siècle, le thème sur lequel travaillèrent tous les esprits.

Stenon, Burnet, Woodward, Whiston, s'appliquèrent à étudier le déluge, raconté par la Genèse, et crurent pouvoir expliquer, par les seuls effets de ce déluge, tous les changements du globe.

Leibnitz, le premier, comprit qu'avant l'action des eaux avait dû s'exercer une action plus puissante encore, celle du feu. Car tout a été fondu, tout a été liquide : « Eh ! quel au-
« tre agent, s'écrie-t-il, quel autre agent que le feu aurait-il
« pu fondre ces grands ossements du globe, ces roches nues
« et ces blocs immortels : *magna telluris ossa, nudæque illæ*
« *rupes atque immortales silices !* »

A Leibnitz succéda Buffon.

Dans sa *Théorie de la terre*, Buffon ne voyait encore que l'action des eaux, dans son système sur la *Formation des planètes*, il ne voit plus que l'action du feu ; dans ses *Époques de la nature*, son ouvrage le plus médité et le plus parfait, il subordonne habilement l'action des eaux à celle du feu, marque à chacun de ces deux agents son rôle, à chaque événement sa place, à chaque fait son âge ; mais ce livre admirable venait trop tard. Dès l'apparition des deux premiers écrits de Buffon, ses contemporains s'étaient partagés : les uns avaient pris parti pour sa *théorie*, les autres pour son *système ;* les uns voulurent tout former par l'eau, les autres tout par le feu ; les uns s'appelèrent *Neptuniens* et les autres *Vulcaniens.*

Les *Vulcaniens* eurent pour chefs, en Angleterre, Hutton et Playfair, et, en France, Desmarets et Dolomieu.

L'école de Freyberg, où se pressait l'Allemagne autour de Werner, devint le centre du *neptunisme.*

C'est là que le jeune de Buch arriva, en 1791.

Confié à l'affection de Werner, il en fut le disciple favori et le commensal. Dans de longs et paternels entretiens, le maître, homme plein de séduction dans sa bonhomie et joignant au génie de la méthode le charme de l'éloquence, était heureux de livrer à un esprit pénétrant et vif les trésors de savoir que de longues années de méditation et d'observation avaient accumulés, et qu'une paresse d'écrire, qui ne pouvait être expliquée que par le succès facile de sa parole, lui faisait un besoin d'épancher.

Presque en même temps que Léopold de Buch étaient arrivés à l'école de Freyberg quelques jeunes gens, dont il se forma un cercle d'amis. Ces liens, si faciles à serrer dans la jeunesse, et que les luttes de la vie dénouent si souvent, furent, pour lui, durables autant qu'elle. La similitude des travaux ne troubla jamais son attachement sympathique pour Charles Friesleben ; et dès ce jour, et pendant toute son existence, il a vanté sans restriction, aimé sans nuage, celui qui, pour une âme moins belle, eût pu ne paraître qu'un rival dangereux, Alexandre de Humboldt.

A dix-huit ans, notre jeune élève fait un premier essai de ses forces ; il publie une *description minéralogique ;* et, dès l'épigraphe, on sent le vol hardi vers lequel il aspire : « Le nouveau, dit-il, étend, et le grand élève le cercle de nos vues. »

Sollicitant, deux ans après, un emploi dans le service des mines, il adresse au ministre Heinitz un second travail; et là encore se laisse apercevoir la pénétration précoce de son esprit : « Ce que j'ai voulu prouver, dit-il, c'est qu'il est possi-« ble de trouver des lois constantes suivant lesquelles s'opère « la formation des cristaux. »

Un brevet d'*élève royal référendaire*, avec la mission de diriger l'exploitation des mines de la Silésie, lui fut bientôt envoyé. Cet emploi retint Léopold de Buch pendant trois années. Mais, indépendant d'esprit et de fortune, riche d'avenir, ne connaissant de l'explication des grands phénomènes que ce que l'école de Freyberg en voulait bien admettre, et trop perspicace pour s'en contenter, il se dégage des entraves du monde artificiel, reprend sa liberté, et jette au loin son enveloppe d'ingénieur.

Cette heureuse indiscipline, premier éveil du génie, fut tacitement tolérée, et bien s'en trouvèrent les deux parties.

On a dit, des disciples de Werner, « qu'ils se dispersèrent en « tous pays pour aller en son nom interroger la nature d'un pôle « à l'autre. » Léopold de Buch fut, par excellence, un de ces interrogateurs infatigables de la nature. Il partit en 1797, se dirigeant vers les Alpes; il erra quelque temps dans les districts montagneux de la Styrie, passa un hiver à Salzbourg, et puis tourna ses pas vers l'Italie. Il voulait visiter les lieux où de violentes commotions avaient fendu l'écorce de la terre, et, selon sa belle expression, l'avaient ouverte aux yeux des observateurs. Mais là devait s'ébranler, bien vite, sa confiance dans l'infaillibilité de son école.

De Pergine, le jeune Neptunien écrivait déjà : « Ici les di-

« verses espèces de roches semblent avoir été bouleversées « par le chaos. Je trouve les couches de porphyre sur le cal- « caire secondaire, et les schistes micacés sur le porphyre... « Tout cela ne menace-t-il pas de renverser les beaux sys- « tèmes qui déterminent l'époque des formations ? »

Dans une suite de lettres adressées à son ami de Moll, on voit que l'Italie semblait à sa jeune et enthousiaste imagination une terre promise ; et, quoiqu'il rapporte tout à la science, rien n'échappe à son intérêt, toutes les observations lui plaisent. Si les monts Albanes le contraignent à modifier les idées qu'il avait apportées sur l'insignifiance des effets volcaniques, à côté de ses alarmes toujours renaissantes sur le système de son maître, il se complaît dans la description des beautés qui se déroulent à ses yeux : « La nature, nous « dit-il, semble ici avoir été inépuisable à créer à chaque « pas de nouvelles jouissances. Qui n'a pas vu le coucher du « soleil dans la mer et ses derniers rayons dorant les cou- « poles de la ville immortelle, qui n'a pas suivi, sur le lac « Némi, les jeux alternants de la lumière, ne connaît pas tout « le charme de ces contrées. » Ce ton révèle l'homme pour qui les voyages vont devenir, pendant toute une longue carrière, un enchaînement d'études et de séductions, et qui, de l'étude, ne conçoit que celle qui s'élève et s'agrandit en s'unissant aux émotions de l'âme.

Il arrive à Rome. Il y observe les traces douteuses des volcans éteints ; et ses inquiétudes s'accroissent : « Je me perds, « dit-il, dans les contradictions qui semblent avoir été ici « accumulées. On ne sait ce qu'on doit croire, ni même s'il « est permis de s'en rapporter à ses yeux. »

Le Vésuve semblait lui promettre une sorte de révélation.

Plusieurs fois il avait été près de l'atteindre. Le 19 février 1799, il le vit enfin! « J'arrivais, nous dit-il, par les belles plaines de « la Campanie : un brouillard, qui couvrait l'horizon, s'éva- « nouit subitement, et devant moi je vis s'élever sublime la « double pointe du Vésuve éternellement enflammé. Un cri « involontaire : « Le voilà ! » fut l'effet d'une attente si vive, « et si souvent trompée; le nuage, en s'élevant, semblait « vouloir unir au ciel l'immense montagne... »

En approchant de Naples, le jeune Allemand, au contact d'une population mobile et passionnée, éprouve une naïve surprise; il trouve de singuliers contrastes dans ses souvenirs du flegme germanique, opposés à la pétulance inquiète des habitants de ces climats : « Là, dit-il, où le langage semble à « peine soutenir l'expression du corps, où le geste paraît le « vrai langage, comment ne serait-on pas ramené au souvenir « de ce feu mystérieux que nous ne connaissons que par ses « effets, et qui nous frappe d'une manière si inattendue? »

Il retourne à sa *sublime montagne*. Il voudrait en pénétrer tous les mystères. Vaine espérance! tout lui chappe. Il n'en rapporte que la prévision des labeurs infinis qui l'attendent : « J'ai vu le cratère, j'y suis descendu, écrivait-il le lendemain,... « mais je n'y ai recueilli qu'une sainte horreur, qui ne m'ex- « plique pas davantage l'enchaînement des causes et des effets. »

Il se dirige vers les courants de lave, retrouve la trace de celui qui fit trembler Naples en 1767, suit le flot impétueux qui, quelques années plus tard, après avoir emporté la ville de Torre del Greco, s'étendit au loin dans la mer; et, animé par des récits encore empreints de terreur, il peint les effroyables effets du déchaînement des forces souterraines avec une poétique énergie qui rappelle la fameuse

lettre de Pline le Jeune, dans un style moins oratoire pourtant, et qui laisse plus de place à la précision des faits.

Ce premier voyage fit comprendre à notre jeune savant que l'étude des couches, tranquillement déposées par les eaux, n'était pas, comme on le croyait à Freyberg, toute la géologie, que la nature ne se révèle que dans ses crises, et que là seulement on pouvait espérer de la surprendre et de lui dérober son secret.

Il ne quitta l'Italie, soumise aux ravages des feux actifs, que pour passer en France, où l'Auvergne lui offrait le théâtre le plus propre à l'étude des volcans éteints. Cette étude était toute nouvelle.

Buffon n'avait vu, dans les volcans, qu'un amas de soufres et de pyrites, placé tout près du sommet des montagnes.

L'ingénieux et patient de Saussure avait trop longtemps étudié les glaces du Mont-Blanc, et en avait trop souffert, pour accorder beaucoup de puissance aux montagnes de feu.

Werner, ne voulant troubler ni l'ordre régulier de la sage nature, qu'il s'était faite, ni le calme attrayant de son enseignement, ne les avait acceptés que comme des accidents locaux et déterminés.

Les choses en étaient-là, et peut-être y seraient-elles restées longtemps, lorsque deux voyageurs, arrêtés sur une route près de Moulins, furent frappés de la difficulté extrême qu'éprouvait un maçon à tailler des pierres dont il faisait un bassin de fontaine : la dureté de ces pierres, leur couleur vive, leur tissu poreux, rappelèrent à l'un d'eux les laves du Vésuve.—D'où tirez-vous ces pierres? demanda-t-il à l'ouvrier. — De Volvic, près Riom. — « *Volvic! Vulcani*

Voltaire nous dit qu'un Français qui, de son temps, passait de Paris à Londres, *trouvait les choses bien changées.* Il avait laissé le monde plein, il le trouvait vide ; il avait laissé une philosophie qui expliquait tout par l'impulsion, il en trouvait une qui expliquait tout par l'attraction.

Notre jeune homme était passé d'Allemagne en France, et la même chose lui arrivait.

Werner avait dit que toutes les roches, sans exception, le porphyre, le granit, le basalte même, étaient le produit de l'eau ; ici le granit, le porphyre, le basalte portaient l'empreinte évidente, le témoignage irrécusable de l'action du feu ;

Werner avait dit que la superposition des couches gardait toujours le même ordre : le granit au-dessous du gneiss, le gneiss, le porphyre, etc., au-dessous du calcaire, etc. : en Italie, en Auvergne, tout cet ordre était renversé ; ici le granit, là le porphyre, se trouvaient au-dessus du calcaire ;

Werner avait dit que le siége des volcans ne dépassait pas la limite des houilles, source, selon lui, des matériaux qui les entretiennent ; ici le foyer des volcans se montrait au-dessous des roches les plus profondes, du porphyre, du granit, de l'écorce terrestre ;

Enfin, Werner n'avait vu, dans les volcans, que des phénomènes accidentels, locaux, d'une médiocre puissance ; et, dans l'Auvergne, tout démontrait l'étendue, tout faisait sentir la puissance de ces forces cachées et profondes qui avaient pu soulever des roches immenses, et jusqu'à des montagnes entières, telles que le Cantal et le Mont-Dore.

Le voyage d'Auvergne, en ouvrant à M. de Buch toute

une suite de grandes vues, lui fit sentir le besoin de se donner des ressources nouvelles.

Un Anglais a dit de lui, « qu'il allait partout prendre la « mesure de ceux qui cultivaient sa science favorite. »

Ce qu'il venait d'apprendre de la sagacité des savants français lui inspira le désir de *prendre leur mesure.* Il vint à Paris, y noua des relations, y connut Haüy : « J'ai été reçu avec bonté « et amitié, » dit le jeune homme de génie, qui sentait le prix de quelques paroles d'encouragement accordées par un grand maître.

Il visitait les musées, étudiait avec ardeur les collections, fouillait les bibliothèques, recherchait la conversation des hommes instruits, puisant partout, et rattachant tout à sa grande tâche de labeur actif, et surtout de méditations incessantes.

Il ne manqua à sa vie qu'une part : ce fut celle de la vanité, à laquelle il ne laissa jamais de prise. Poursuivi par le besoin d'observer, à partir de l'Auvergne, il ne fit à proprement parler qu'un voyage, mais ce voyage dura toute sa vie.—Quel mode de transport préférez-vous? lui demandait étourdiment un homme qui se croyait observateur. — Hé! ne savez-vous donc pas, répond avec humeur M. de Buch, en s'appuyant sur son inséparable parapluie, comment doit voyager un géologue?

En effet, on l'a vu parcourir, à pied, les Apennins d'une de leurs extrémités à l'autre, passer des cratères du Vésuve aux monts de l'Écosse, de l'Etna aux neiges du cercle polaire, prendre les Alpes à Vienne, les suivre jusqu'à Nice, passer par le Mont-Dore et l'Auvergne, station favorite qui

ramenait à Paris, où ses tendances vers les esprits élevés l'avaient assez naturalisé pour l'y retenir quelquefois, sans l'y enchaîner jamais. Il ne prévenait point de son arrivée, et moins encore de son départ. Un savant, qui avait été surpris par sa visite, allait pour l'en remercier, le voyageur avait disparu : en rentrant chez lui, le visiteur apprenait, par une lettre datée de Naples ou de Stockholm, quel était le lieu où il fallait aller chercher M. de Buch. Un jour à Paris, un géologue connu se présente pour le voir, et le rencontre sur le seuil de la porte de son hôtel, son parapluie à la main (c'était un mauvais signe). — Vous sortez, permettez que je vous accompagne. — Volontiers. — Mais où allez-vous? — A Berlin.

Prenant, chaque printemps, sa volée, il partait sans autre suite que ce compagnon fidèle, sans autre guide que sa pensée, sans autre bagage que son livre de notes, son baromètre, deux ou trois volumes favoris, et surtout cette pioche infatigable qui a fait résonner tant de roches : le tout était contenu dans les vastes poches d'un double vêtement toujours le même, et qui, préservatif contre tant de températures si diverses, portait quelquefois l'empreinte de ce service multiple. Si, dans ses courses, l'attrait du calme ou de l'observation l'ayant trop captivé, il était surpris par la nuit, il se dirigeait vers la ville la plus prochaine, s'y présentait au meilleur hôtel : alors son bizarre équipage amenait quelquefois de singuliers conflits. Mais comme un parfum de justice et de bonté était toujours l'impression dominante qu'il laissait après lui, ses apparitions fantastiques finirent par sembler, dans toutes ses villes de passage, un ressouvenir de ces bienfaisants génies des légendes allemandes.

On le vit, pendant longtemps, retourner, chaque année,

à une époque fixe, vers le manoir paternel : un frère, atteint de cécité, l'y attendait, et M. de Buch ne voulait laisser à personne le soin de le conduire aux eaux de Carlsbad.

En 1804, le Vésuve ayant manifesté quelques signes d'agitation, il s'y rendit de nouveau, et, cette fois, avec MM. de Humboldt et Gay-Lussac. De l'ensemble des observations, faites par ces hommes supérieurs, est résulté une exposition savante de tous les effets qui se rattachent à une éruption volcanique : les tremblements de terre furent reconnus inséparables de ces actions violentes ; la nature des gaz exhalés, la composition des laves furent soumises à l'examen ; enfin la force, le développement, la durée de ces terribles phénomènes, tout cela fut, pour la première fois, entrevu.

M. de Buch, nommé, en 1806, membre de l'Académie des sciences de Berlin, lut, à cette occasion, un discours sur la progression des formes dans la nature. La vue philosophique de la succession des êtres avait été posée par Buffon. A de si hautes conceptions, les travaux récents de Cuvier ajoutaient un merveilleux commentaire. L'Allemagne fut frappée d'admiration lorsqu'elle entendit développer ces grands aperçus, empruntés à la France. Dans ce discours, l'auteur peint les gradations successives de la Création : les corps inorganiques servant d'éléments dans un monde qui se prépare pour les êtres animés, les êtres animés venant prendre place, les uns après les autres, depuis le plus simple jusqu'au plus compliqué, jusqu'à l'homme, ce dernier terme du progrès, dont l'apparition lui inspire ces

nobles paroles : « A l'existence de cet être le plus élevé et le « plus libre, un grand concours de causes physiques était « nécessaire. Lui seul embrasse le globe d'un pôle à l'autre : « par une force intérieure, il se détache de la matière, s'é- « lève au-dessus d'elle; et, cet essor pris, qui oserait lui tracer « des limites? »

Trente ans environ avant l'époque où M. de Buch s'exprimait ainsi, le livre célèbre de Pontoppidan avait, en quelque sorte, révélé à l'Europe des contrées qui lui appartiennent, et qui pourtant lui étaient alors aussi inconnues que certains cantons de l'Inde ou de l'Amérique. Le sol de la Péninsule scandinave, jusque là vierge d'études, promettait à M. de Buch des impressions nouvelles. Il part, et, dès les environs de Christiania, il trouve des montagnes de porphyre reposant sur le calcaire, et des masses énormes de granit appuyées sur des couches à pétrifications.

Ce fut le dernier coup porté à sa foi première. A dater de ce moment, M. de Buch ne songea plus à défendre le neptunisme.

Il consacra deux années à étudier le sol de la Suède et celui de la Norwége. Son énergie s'augmentant avec les difficultés, il s'avance tantôt par terre et tantôt par mer, parvient à explorer les innombrables petits golfes qui forment une ceinture aux côtes si accidentées de la Péninsule scandinave, et remonte jusqu'aux rochers arides et neigeux du Cap-Nord.

La solution d'un grand problème le préoccupait.

Depuis plus d'un demi-siècle, les habitants des côtes croyaient voir le niveau de la mer s'abaisser graduellement.

A l'instigation du célèbre astronome Celsius, on avait gravé des marques sur les rochers à Gefle et à Calmar. Linné lui-même était venu tracer un niveau sur un bloc, qu'il décrit avec une précision toute botanique. Telle ville maritime était devenue continentale, tel petit bras de mer se trouvait transformé en grande route, les traditions aidant, on ne pouvait plus se permettre, dans le pays, de mettre en doute la diminution des eaux. « Quel singulier phénomène! s'écrie M. de « Buch ; à combien de questions ne donne-t-il pas lieu ! » Et, après une sérieuse étude, il ajoute : « Il est certain que le ni-« veau de la mer ne peut s'abaisser, l'équilibre des eaux s'y « oppose. Cependant, le phénomène de la retraite ne peut, « non plus, être révoqué en doute : il ne reste d'autre idée à « embrasser que celle du soulèvement général de la Suède, « depuis Fredericshall jusqu'à Obo, et peut-être jusqu'à Saint-« Pétersbourg. »

Lorsque cette grande pensée fut mise au jour, on ne prévit pas toute l'importance qu'elle devait bientôt acquérir : le soulèvement démontré d'une partie de nos continents est la découverte qui a le plus contribué à fortifier la théorie nouvelle des volcans, celle de l'origine des montagnes, et qui nous a donné l'aperçu le plus général sur l'effort continuel, la réaction incessante de l'intérieur du globe contre son enveloppe.

A l'extrémité de la Péninsule, d'autres phénomènes attendaient l'observateur. Il vit ces neiges éternelles qui partout planent sur l'atmosphère dans laquelle se développent les êtres organisés, et qui sous la zone torride se soutiennent au niveau de la cime du Mont-Blanc, atteindre, sur

les côtes du Finmarck, des collines à peine cinq ou six fois plus hautes que nos grands ouvrages d'architecture.

Notre spirituel Regnard avait autrefois tenté de visiter ces contrées, réputées inaccessibles. On l'avait vu s'avancer, braver leurs rigueurs, jusqu'à ce qu'enfin leurs glaces paraissant infranchissables à sa muse, il déclara poétiquement, dans une inscription « destinée, dit-il, à n'être lue que par les ours, » qu'il avait touché au bout du monde :

Hic tandem stetimus nobis ubi defuit orbis.

Bien plus loin que ce *bout du monde*, et au delà du cercle polaire, après un hiver long, sombre et glacé, M. de Buch fut témoin de cet *été boréal*, si curieux et si peu connu, qu'il appelle la *saison du jour*, de ce *jour continu* qui dure deux mois.

A la date du 4 juillet, il écrit : « La présence conti-« nuelle du soleil et la sérénité constante de l'air don-« nent aux jours de ces contrées un charme particulier. « A l'approche de minuit, lorsque cet astre prolonge sa « marche vers le nord, tout le pays jouit d'un calme parfait; « la clarté est à tous les instants la même ; c'est seulement « par l'abaissement du thermomètre que l'on parvient à « s'assurer que la soirée est avancée. Un peu après, toute la « nature commence à s'animer lentement, des nuages s'élè-« vent de terre, de petites vagues à la surface des eaux « font voir que l'air qui vient du nord se presse avec plus de « force vers le sud. Le soleil monte à l'horizon, ses rayons « agissent, et le murmure des ruisseaux, gonflés par la fonte « des neiges, augmente sensiblement jusqu'à ce que, par l'ef-« fet d'une nuit nouvelle, on ne ressente plus qu'une douce « chaleur. »

La Scandinavie ne se caractérise pas moins par ses populations que par ses phénomènes physiques. Son eau glacée et ses lichens suffisent à entretenir l'agilité et la vigueur du renne, noble et doux compagnon de la vie nomade du Lapon, cet échantillon de notre race, qui, dans sa forme trapue, ses mœurs agrestes, porte l'empreinte de la zone sous laquelle il a osé aventurer notre humanité. A côté de lui, mais avec des différences bien tranchées, viennent et le Norwégien habitant des côtes, dédaigneux de ce voisin amoindri, et le Finois agriculteur, qui adoucit sa rudesse, polit ses habitudes, fait pénétrer la civilisation jusqu'aux derniers confins du monde habité, et tente de nous emprunter jusqu'à nos jouissances les plus délicates. « J'ai vu dans une ville près du « Cap-Nord, dit M. de Buch, une bibliothèque publique « où, à côté des poëtes danois, étaient placés les chefs-« d'œuvre de Corneille, de Molière et de Racine. »

En rentrant sur le continent, M. de Buch y trouva son autorité agrandie. Sa patrie, son Académie, l'Europe savante le reçurent avec respect; lui-même se sentait maître dans le champ, si vaste et si rarement atteint, des généralisations supérieures. Ramené sur le théâtre de ses premiers travaux, pendant plusieurs années il parcourut les chaînes de montagnes de l'Europe centrale, l'esprit constamment tendu vers les grandes idées qu'il s'était posées, savoir : — que les bouleversements des couches primitives du globe tiennent à une cause souterraine et profonde, laquelle se rattache à l'action volcanique; — que non-seulement les basaltes, mais encore toutes les roches cristallines, sont sorties du sol à l'état de lave; — et que c'est aux réactions de l'intérieur de la terre

qu'est dû le soulèvement des montagnes et celui de contrées entières, telles que la Suède.

Tandis que ces pensées fermentaient dans sa tête, il se trouva à Londres, comme il se trouvait partout. Il y rencontre un savant norwégien, le botaniste Smith. C'était pendant l'hiver de 1814. « Nos conversations, dit M. de Buch, « s'arrêtaient sur la facilité avec laquelle on se transporte « de cette capitale vers presque toutes les régions connues ; « le désir d'en profiter devint bientôt si fort, que nous ré- « solûmes de partir pour les îles Canaries : » — résolution heureuse, et qui a valu à la géologie un ouvrage qui restera la marque de l'un de ses plus grands progrès.

Les îles Canaries avaient été déjà visitées par de très-habiles observateurs, et, pour n'en nommer qu'un seul, par l'un de nos plus anciens et plus chers confrères, l'illustre continuateur de Dolomieu, M. Cordier; mais jusque-là on ne les avait étudiées que pour elles-mêmes : M. de Buch les étudia pour s'en emparer et les soumettre à ses conceptions.

Son livre se divise en deux parties. La première embrasse tous les détails de description : l'étude des roches, celle des hauteurs des pics, des variations de climat, etc.

Dans la seconde, et la principale, M. de Buch, en quelques pages, non moins admirables par la précision du langage que par le savoir, nous expose toute sa théorie des volcans, c'est-à-dire tout ce que ses longues et perspicaces observations lui ont appris de plus général et de plus constant sur ces grands phénomènes, jusque-là si mystérieux.

Il définit nettement un volcan : « une communication

« permanente entre l'atmosphère et l'intérieur du globe. »

Il distingue ensuite l'effort qui *soulève* de l'effort qui *rompt :* le premier lui donne ce qu'il appelle le *cratère de soulèvement,* et le second ce qu'il nomme le *cratère d'éruption.*

Il montre que, dans chaque volcan, il y a un point central, autour duquel se font les éruptions, et que ce point central en est toujours le sommet le plus élevé, le *pic.*

Il va plus loin ; il découvre, entre tous les volcans des îles Canaries, une action commune; il rattache au pic de Ténériffe les éruptions de l'île de Palma et à celles de Palma celles de Lancerotte, car toutes ces éruptions sont solidaires, et l'une ne commence jamais que l'autre n'ait déjà cessé.

Dans ses mains habiles, le fil de l'analogie, une fois saisi, ne se rompt plus. Des volcans des Canaries, il passe aux volcans du globe entier, et les range tous en deux classes: les volcans centraux et les chaînes volcaniques.

Les premiers forment le centre d'un grand nombre d'éruptions qui se font autour d'eux.

Les seconds sont tous disposés en ligne, les uns à la suite des autres, dans une même direction, comme une grande fente ou rupture du globe, et probablement, ajoute M. de Buch, *ne sont pas autre chose.*

Enfin de ces pointes de rochers, soulevés par le feu, sa vue se portant sur les innombrables îles disséminées dans le grand Océan, il les ramène à celles qu'il vient d'étudier, et les réunit toutes sous le nom générique d'*îles de soulèvement,* détruisant ainsi l'opinion qui a longtemps regardé les premières comme les débris épars d'un continent perdu.

A peine de retour des Canaries, vers 1819, un doute trans-

porte M. de Buch aux îles Hébrides : c'était à leurs basaltes que s'adressait cette visite; la chaussée des géants fut le chemin par lequel il reprit la route de l'Allemagne. A peine en a-t-il touché le sol, qu'un autre doute le contraint à gagner Paris. On était au cœur de l'hiver; une blessure au bras, résultat d'un voyage précipité, semblait devoir le retenir; rien ne l'arrête; il prend un jeune parent, court en poste cette fois, car son impatience est extrême.—« Si, disait-il, de Humboldt avait déjà quitté Paris, la grande ville me semblerait déserte. » Il arrive assez tôt, les deux amis se rencontrent; mais comment trouver le temps des longues causeries? tous les salons réclament M. de Humboldt. Les entretiens sont cependant réguliers : seulement ils commencent à minuit, et ne finissent que le matin.

La continuité de cette intempérance scientifique, aggravée par un refroidissement, rend M. de Buch tout à fait malade. Le jeune parent, M. d'Arnim, ose hasarder quelques mots de blâme : « Il est vrai que c'est ma faute, répond humblement « le coupable; le feu de la cheminée près de laquelle nous « causions s'était éteint, j'avais bien froid; mais, en faisant « un mouvement pour le rallumer, peut-être aurais-je fait « partir de Humboldt. J'ai préféré souffrir à être privé de sa « conversation, et j'en suis bien content, car j'y ai beau- « coup gagné. »

Jusqu'ici M. de Buch n'avait présenté sa grande idée du soulèvement des montagnes qu'avec la réserve d'un esprit délicat, qui se sait hardi.

En 1822, après une étude nouvelle du *Tyrol méridional*, il se montre plus résolu ; et, dans un écrit publié sous le titre

de *Lettre*, il nous livre sa pensée la plus intime, et, si l'on peut ainsi dire, son dernier mot sur ces grandes et audacieuses questions.

C'est là qu'il déclare, avec une autorité que nul homme encore ne s'était acquise en ces matières, que toutes les masses redressées de ce globe doivent leur position actuelle à un véritable *soulèvement*.

Ce soulèvement, nettement conçu, lui explique le fait, resté jusque-là sans explication, des coquilles marines trouvées sur le sommet des plus hautes montagnes.

Ce ne sont pas les mers qui se sont élevées jusqu'au sommet des montagnes, ce sont les montagnes qui ont été soulevées du fond des mers : jamais difficulté plus grave, ni plus longtemps rebelle aux efforts des meilleurs esprits, n'a été résolue d'une manière plus simple. Le fait renversé, c'est-à-dire vu tel qu'il est, a donné lui-même son explication, et cette explication a changé la face de la science.

Avec M. de Buch, un aperçu de génie succède à un autre.

Une première vue lui découvre le soulèvement des montagnes et celui des continents;

Une seconde, le mécanisme de la formation des volcans;

Une troisième, le rapport qui lie le déplacement des mers au soulèvement des montagnes.

Une de ses vues fécondes, celle de la *discordance* des roches, révèle à un grand géologue de nos jours, à celui qui par ses travaux propres a rallié les travaux de M. Cuvier à ceux de M. de Buch, à notre illustre confrère M. Élie de

Beaumont, le premier germe de sa théorie savante de l'*âge relatif* des montagnes.

Enfin, une conception, très-ingénieuse et très-neuve, est encore due à M. de Buch.

Son explication de la formation de la *dolomie*, ou, plus généralement, de l'altération produite sur les roches, déposées et sédimentaires, par les roches soulevées et incandescentes qui les traversent, bien que soumise encore à quelques difficultés, n'en restera pas moins comme une indication d'un ordre supérieur, et qui marque à la géologie actuelle l'un de ses plus importants objets, l'étude des secondes actions du feu sur l'écorce du globe.

Après tant et de si magnifiques travaux, les bords riants de la Sprée virent enfin le noble et infatigable grand homme se laisser ramener chaque année, par les tempêtes de l'automne, vers la retraite gracieuse qu'il s'était choisie. Une simplicité pleine de charme, car elle était toute volontaire, présidait, dans cet asile, à sa vie intime. Dominé par le besoin du travail paisible, et partant par la nécessité du silence, il avait philosophiquement réduit à l'unité son personnel domestique; et lorsque le long âge vint ralentir l'agilité tout affectueuse de ce gardien vigilant, à l'exemple de Leibnitz, M. de Buch se fit apporter le vivre de l'extérieur. Souvent il ouvrait sa porte lui-même. Si l'étranger qui se présentait lui paraissait pouvoir être importun, à la question : — M. de Buch est-il chez lui? il répondait tranquillement : — Non; et refermant aussitôt, il retournait à son travail. Plusieurs fois les jeunes princes de la famille royale tentèrent l'aventure et furent introduits; car, aimé et honoré de son souverain,

qui en avait fait un de ses chambellans, chambellan fort peu assidu à remplir sa charge, M. de Buch lui était attaché par un dévouement héréditaire. Si le trouble dans ses méditations avait été occasionné par la venue d'un savant, dès le seuil de la porte, le travailleur passionné, sans permettre le bonjour, lui adressait une interpellation comme celle-ci : « L'*ammonite semipartie* se montre-t-elle aussi en Thuringe ?

Allons nous délasser à voir d'autres procès,

a dit le poëte.

M. de Buch *se délassait* alors en portant son insatiable curiosité sur cette partie de l'écorce terrestre, due à l'action des eaux, et dont la paléontologie venait de s'emparer pour y rechercher les restes des races éteintes.

Depuis que la vie a paru sur le globe, elle a été soumise à bien des vicissitudes, elle a revêtu bien des formes, bien des populations diverses se sont succédé ; et comme chaque population a confié ses dépouilles aux couches terrestres contemporaines, on peut se servir de ces dépouilles pour déterminer l'âge relatif de ces couches, et de l'histoire de la vie pour éclairer et compléter l'histoire du globe.

M. de Buch compare, après Buffon, et très-justement, les coquilles fossiles à des médailles; il ajoute, par une expression tout à fait à lui, que ces médailles ont aussi leur *langue;* et, dans une suite de mémoires sur les *ammonites*, les *térébratules*, les *productus*, etc., il nous révèle sur ces médailles, sur cette *langue*, en un mot, sur l'art difficile et nouveau de distinguer, avec sûreté, les *espèces* qui distinguent les *couches*, tout ce qu'il a appris du travail le plus opiniâtre et le plus profond.

S'appliquant, sans relâche, à restituer les antiques annales du monde, à l'étude des coquilles il joint l'étude des plantes fossiles; il donne à la vieille botanique le même secours qu'à la vieille zoologie, celui des caractères précis; et le terme expressif de *coquilles* et de *feuilles conductrices*, par lequel il désigne certaines coquilles et certaines feuilles, peut être appliqué à lui-même : il a été, dans ces matières délicates, le *conducteur* des autres géologues.

Mais *conduire* les esprits ne suffisait pas à l'homme excellent autant que supérieur. Il fallait encore qu'il intervînt, lorsqu'il découvrait des jeunes gens dont l'avenir ne semblait entravé que par les rigueurs de la fortune. Habile à faire naître ces occasions de prendre sa revanche de la modestie de ses propres besoins, il agissait alors avec la munificence d'un souverain. Ces faits se multiplièrent beaucoup, et furent rarement divulgués.

Vers un vaisseau prêt à mettre à la voile, se dirigeait, un jour, muni d'un fort léger bagage, un jeune savant qui, pour explorer l'Amérique, s'était dépouillé de l'héritage paternel. Sur son chemin l'attendait un inconnu : « Un ami qu'inspire le désir du progrès des sciences vous prie d'employer ceci pour elles ; » il remet une bourse au voyageur, et disparaît.

M. de Buch se trouvant à Bonn, un aspirant professeur de cette université se présente chez lui et le prie de lui accorder des lettres de recommandation, car il va s'associer à une expédition scientifique. — Revenez demain, lui dit l'illustre savant. Ce temps est employé en informations. — A l'heure dite, le jeune homme se présente, les lettres sont prêtes, on cause, le vieillard s'anime, se montre affec-

tueux, donne des avis, et enfin dit au visiteur, prêt à prendre congé : « J'ai un service à vous demander. — Trop heureux! répond celui-ci avec un naïf élan. — Ha ! oui, s'écrie brusquement M. de Buch, ils disent tous de même, et ensuite ils se plaignent de ce que je les ai chargés de commissions qui les gênent. » — Le pauvre jeune homme se confond en protestations, il ne conçoit pas qu'on puisse le soupçonner de mauvais vouloir et d'ingratitude. — « Eh bien! réplique sèchement l'adroit interlocuteur, donnez-moi votre parole d'honneur que vous ne me répondrez même pas après avoir reçu ma commission. » — Le candide aspirant se presse d'obéir. — « Maintenant que j'ai votre parole, reprend M. de Buch en changeant de ton, voici 2,000 thalers que vous devrez consacrer à votre voyage. »

L'engagement ne s'était pas étendu jusqu'à ne jamais rien dire. Aussi, ce secret devint-il trop lourd pour celui qui ne le partageait qu'avec son bienfaiteur.

Déchiré entre la fièvre de l'art et les angoisses de la misère, un jeune peintre languissait à Rome. — Rien, absolument rien que son talent et son malheur, ne le désignait. — Une ambassade est chargée de lui faire parvenir une somme considérable. Il doit par délicatesse ne point tenter de pénétrer ce mystère, car c'est, lui dit-on, une très-ancienne restitution de famille.

Ramener à l'espérance les âmes froissées était, pour M. de Buch, une des douceurs de la vie; se poser en conciliateur entre des savants divisés par leurs opinions souriait à son esprit et convenait à son caractère; mais il fallait, avant tout, que la science, sa sublime maîtresse, ne fût traitée

qu'avec le plus grand respect. Juste et généreux dans ses appréciations des hommes, on le vit constamment relever avec énergie le mérite des travaux de ses contemporains. Ami sûr et constant, mais brusque, fantasque et parfois grondeur, lorsqu'un nuage naissait d'une de ses boutades, il le dissipait en faisant avec bonne grâce et esprit les frais du rapprochement. Dans l'intimité, il prenait un véritable plaisir à raconter toutes les méprises grotesques qui, dans ses voyages, avaient été le résultat de l'apparence bizarre qu'il se donnait.

Il aimait la société, mais non pas le grand monde. Les convenances, ses relations de famille, la charge dont il était revêtu, l'amenèrent quelquefois à la cour : en l'y voyant, on eût pu croire qu'il y était conduit par ses goûts. Ceux-ci l'entraînaient vers les cercles où l'esprit fait le fonds commun. C'est là qu'il s'épanchait : la grâce des mots heureux découlait, chez lui, de sa vive et fine intelligence, et d'un savoir complet en tout genre. Lorsqu'il était dans ses bonnes veines, une mémoire prodigieuse lui apportant son secours, rien n'était plus charmant que ses récits. Poli avec les femmes, il aimait beaucoup la société de celles qui dans cette lutte courtoise, dont nos salons sont le champ clos, et que nous nommons la conversation, apportent par leurs saillies heureuses le contingent souvent le meilleur, mais toujours au moins le plus gracieux.

Cette admiration ne put cependant entamer la liberté que réclamait la science. M. de Buch ne fut jamais marié. En revanche, les affections de famille exercèrent sur lui le plus puissant et le plus doux empire. Il aimait les jeunes

gens, faisait beaucoup pour eux, mais devenait d'un rigorisme déconcertant à la plus légère apparence de suffisance. Déjà fort avancé dans le cours de sa vie, il quittait encore son habitation lorsque les premiers rayons du soleil annoncent le printemps. « Je voyagerai », avait-il dit simplement; et une promenade le conduisait de Berlin à Dresde : les amis qui s'y étaient associés, déconcertés d'un pareil début, regagnaient leurs foyers. Quant à lui, il prolongeait sa course jusqu'en Bohême ou en Suisse. Vieillard, on le vit gravir les hautes chaînes des montagnes de la Grèce, n'y cherchant, des populations éteintes, que celles qui se rattachent au monde réel, et trouvant plus d'attrait et surtout plus d'instruction dans l'histoire chronologique d'une coquille que dans toutes les fictions brillantes qui animèrent le Parnasse ou le mont Hymète.

En 1850, une Université allemande ayant convoqué les naturalistes à un congrès dont le but était de célébrer la mémoire de Werner, M. de Buch, au milieu de cette fête, fut l'objet de tous les hommages : sa noble simplicité se plut à les rapporter tous à son maître, et faisant allusion au seul titre officiel qu'il eût jamais accepté : — *Moi!* disait-il plaisamment, *mais je ne suis que le plus ancien élève royal référendaire du royaume de Prusse.*

Au retour de cette réunion, il eut à traverser son pays natal. La vue de ces belles plaines qu'il animait du souvenir de ses jeunes années le jeta dans la rêverie : ému par l'impression si douce de l'air respiré au foyer de la famille, le vieillard, pendant toute une longue nuit de profonde médi-

tation, semblait adresser aux lieux dont il s'éloignait à regret un touchant et silencieux adieu.

Il vint cependant encore visiter la France dont il aimait l'esprit, et siéger dans cette Académie à laquelle il se glorifiait d'appartenir. Il ne quitta Paris que dans les derniers jours de 1852 et s'éteignit doucement au printemps de 1853.

Cet homme, qui, en demandant, toujours et partout, des enseignements à la nature, s'était agrandi à sa contemplation directe, nous a laissé l'exemple d'une des plus belles carrières scientifiques.

Il a eu le bonheur de consacrer toute une longue vie, et le génie le plus pénétrant, à l'étude opiniâtre et profonde de l'une des plus hautes questions de la philosophie naturelle.

Descartes avait soupçonné l'origine ignée de ce globe; Leibnitz avait conclu cette incandescence première des traces, partout répandues, d'une fusion antique et immense; Buffon avait démontré l'existence, toujours subsistante, et de plus en plus concentrée dans le sein de la terre, du feu primitif; enfin Dolomieu avait prononcé, devant cette Académie, ces paroles, relevées par Lagrange : « Ce globe, d'abord « brûlant et fluide dans toute sa masse, l'est encore à l'inté-« rieur, et n'a de consolidé que son écorce; » mais aucun homme n'a plus contribué que M. de Buch à préparer la vaste et sublime généralisation qui ose placer dans ce feu profond, dans ce feu central, dont il n'a pourtant jamais prononcé le nom, ni pleinement admis l'idée, la cause première et unique, la cause puissante et terrible, de toutes les révolutions de ce globe.

NOTES.

PAGE ij, LIGNE 6... *Tandis que ce rare génie méditait le projet de donner à son pays une vaste association littéraire et scientifique...*

L'Académie royale des Sciences et Belles-Lettres de Berlin, dont Leibnitz a, le premier, conçu et proposé le plan complet.

PAGE ij, LIGNE 8... *Une colonie de savants français...*

Cette colonie française fut le noyau de l'Académie naissante : les Ancillon, les Lacroze, les Chauvin, etc.

PAGE ij, LIGNE 10. *L'Académie de Berlin fut instituée.*

La date de cette institution célèbre est l'année 1700. Leibnitz en fut nommé, dès l'origine, Président à vie.

PAGE ij, LIGNE 12. *Survint le règne de Guillaume Ier...*

Frédéric-Guillaume Ier, que son dédain pour les lettres fit surnommer par Voltaire : *le Vandale.*

PAGE iv, LIGNE 7. *Stenon, Burnet, Woodward, Whiston.*

Stenon : *Nicolai Stenonis de Solido intrà solidum naturaliter contento dissertationis Prodromus.* Florentiæ, 1669.

Burnet : *Telluris theoria sacra, etc.* Londini, 1681.

Woodward : *An essay towards the natural history of the earth, etc.* London, 1695.

Whiston : *A new theory of the earth.* London, 1708.

PAGE iv, LIGNE 11. *Leibnitz, le premier...*

Leibnitz : *Protogæa, sive de primâ facie telluris,* etc. (*Actes de Leipsick*), 1683.

PAGE iv, LIGNE 21... *Dans ses* Époques de la nature, *son ouvrage le plus médité et le plus parfait...*

Voyez, pour plus de développement sur ce point, mon *Histoire des travaux et des idées de Buffon*, p. 208 et suiv. (2ᵉ édition).

PAGE v, ligne 1. *Les Vulcaniens eurent pour chefs, en Angleterre, Hutton et Playfair...*

Hutton (James), né en 1726, mort en 1797 : *Theory of the earth, with proofs and illustrations, in four parts.* Edinburgh, 1795. — Cet ouvrage est la reproduction de deux premiers *Essais* ou *Mémoires*, publiés, le premier en 1785, et le second en 1788.

Playfair (John) : *Illustrations of the Huttonian theory of the earth.* Edinburgh, 1802.

PAGE v, LIGNE 2... *Et, en France, Desmarets et Dolomieu.*

Desmarets (Nicolas), né en 1725, mort en 1815. Le premier qui ait conçu, en France, le système du *vulcanisme.*

Dolomieu (Déodat-Guy-Sylvain-Tancrède de Gratet de), né en 1750, mort en 1801. Le géologue qui a porté le plus loin, avant M. de Buch, la théorie des volcans et celle de l'action du feu sur le globe.

PAGE v, LIGNE 3. *L'école de Freyberg, où se pressait l'Allemagne autour de Werner....*

Abraham-Gottlob Werner, né en 1750, mort en 1817. L'homme de son temps qui a le plus influé sur la marche de la géologie.

PAGE v, LIGNE 12... *Et qu'une paresse d'écrire...*

Werner n'a laissé que fort peu d'écrits, et très-courts : son *Traité des caractères des minéraux* (1774), ouvrage où règne l'esprit de Linné, sa *Classification et description des montagnes* (1787), et sa *Nouvelle théorie de la formation des filons* (1791), ouvrage supérieur où se révèle partout le génie de l'observation et de la méthode.

PAGE v, LIGNE 21... *Son attachement sympathique pour Charles Friesleben...*

Johann Karl Friesleben, mort en 1846, capitaine des mines à Freyberg. Connu par plusieurs écrits de géologie sur le *gypse du Val-Canaria*, les *formations de la Thuringe*, etc.

Page v, ligne 25. *A dix-huit ans, notre jeune élève... publie une description minéralogique...*

Matériaux pour une description minéralogique de la contrée de Carlsbad. Freyberg, 1792.

Page vj, ligne 2... *Il adresse au ministre Heinitz un second travail...*

Dissertation sur la pierre de croix. 1795.

Le plus complet et le meilleur des premiers écrits de M. de Buch est sa *Description minéralogique de Landeck,* ouvrage regardé aujourd'hui encore comme un modèle en son genre. 1797.

Page vj, ligne 18. *On a dit des disciples de Werner...*

Voyez l'excellent ouvrage de d'Aubuisson de Voisins, intitulé : *Traité de géognosie,* etc. 1819.

Page vj, ligne 23... *Passa un hiver à Salzbourg...*

Séjour partagé avec son ami de Humboldt, et resté célèbre par les expériences de celui-ci sur la *météorologie* et l'*eudiométrie.*

Page ix, ligne 13. *Buffon n'avait vu, dans les volcans, qu'un amas de soufres et de pyrites...*

« ... Il se sera formé dans ce noyau de montagne une infinité de petites et de « grandes fentes perpendiculaires...; les pluies auront pénétré dans toutes ces « fentes, et elles auront détaché dans l'intérieur de la montagne toutes les ma- « tières qu'elles auront pu enlever ou dissoudre; elles auront formé des pyrites, « des soufres et d'autres matières combustibles, et lorsque, par la succession des « temps, ces matières se seront accumulées en grande quantité, elles auront fer- « menté, et, en s'enflammant, elles auront produit les explosions et les autres effets « des volcans. Peut-être aussi y avait-il dans l'intérieur de la montagne des amas « de ces matières minérales déjà formées avant que les pluies pussent y pénétrer, « et dès qu'il se sera fait des ouvertures et des fentes qui auront donné passage à « l'eau et à l'air, ces matières se seront enflammées et auront formé un volcan. » *Buffon,* t. I, p. 287. (Je cite toujours ici mon édition de Buffon.)

Page ix, ligne 14... *Placé tout près du sommet des montagnes.*

« Le feu du volcan vient plutôt du sommet que de la profondeur intérieure « de la montagne. » *Buffon,* t. I, p. 285.

PAGE X, LIGNE 2... *Notre célèbre naturaliste Guettard...*

Guettard (Jean-Étienne), né en 1715, mort en 1786. — *Mémoire sur quelques montagnes de la France qui ont été des volcans.* (*Mém. de l'Académie des Sciences, année* 1752.)

« Ce fut à Moulins que je vis les laves pour la première fois : Je les reconnus « d'abord pour des pierres de volcans, et je pensai dès lors qu'il devait y en avoir « eu un dans le canton d'où l'on disait que ces pierres étaient apportées. L'envie « que j'eus de voir ce pays ne fit qu'augmenter dans les différents endroits où la « route me conduisait, et où je pouvais retrouver cette pierre employée dans les « bâtiments. Arrivé enfin à Riom, je ne pus me persuader que cette ville, étant « presque entièrement bâtie de cette pierre, les carrières en fussent bien éloignées; « j'appris qu'elles n'en étaient qu'à deux lieues : j'aurais regardé comme une vraie « perte pour moi, si je n'eusse pas vu cet endroit. J'y allai donc : Je n'eus pas com- « mencé à monter la montagne qui domine le village de Volvic, que je reconnus « qu'elle n'était presque qu'un composé des différentes matières qui sont jetées « dans les éruptions des volcans... » (Mém. cité, p. 31.)

PAGE X, LIGNE 7. *Un étonnement mêlé de crainte...*

« Je ne crois pas que l'on doute maintenant de la réalité de nos volcans; peut- « être même que l'on craint pour les lieux qui en sont voisins : pour moi, sûr du « premier point, je ne serais pas non plus hors de crainte par rapport au second... » (Mém. cité, p. 53.)

PAGE X, LIGNE 15... *Ces colonnes, par leur régularité, portaient l'empreinte d'un produit fondu...*

Ce qui porta la dernière conviction dans l'esprit de Desmarets, c'est qu'il remarqua qu'elles s'y trouvaient, presque toujours, à l'extrémité de longues coulées de laves, lesquelles partaient elles-mêmes de cratères encore très-reconnaissables.

« En 1763, je traversai une partie de l'Auvergne, où l'on trouve des traces de « volcans, et particulièrement depuis Volvic jusqu'aux monts Dor. Sur le chemin « de Clermont au Puy-de-Dôme, j'aperçus d'abord quelques prismes d'une pierre « noire et compacte, semblable à celle qui recouvrait une grande partie de la su- « perficie de la plate-forme. Ces prismes étaient placés sur un lit de scories... Un « peu plus loin, je trouvai d'autres prismes encore plus réguliers... Ils apparte- « naient à cette croûte de pierre noire dont j'ai parlé, laquelle recouvre la plaine « haute qui conduit au pied du Puy-de-Dôme...

« Je fis ces deux remarques en allant à cette montagne fameuse... Comme au
« retour du Puy-de-Dôme, j'avais suivi la croûte pierreuse, dont les prismes fai-
« saient partie, j'y avais reconnu le caractère des laves compactes et à grain serré.
« Considérant ensuite le peu d'épaisseur de cette croûte qui était établie sur un lit
« de scories, et qui, prenant son origine au pied des montagnes dont la forme et
« les matériaux annonçaient des cheminées de volcans, avait recouvert un massif
« de granit non altéré par le feu, elle se présenta tout aussitôt à mon esprit comme
« le produit d'un courant sorti d'un volcan voisin. J'en déterminai, d'après cette
« première idée, les limites latérales et les extrémités les plus éloignées; je retrou-
« vai les prismes qui m'offraient dans son épaisseur leurs faces et leurs arêtes, et
« à sa surface me montraient leurs bases, bien distinctes les unes des autres. Je
« fus très-porté à croire que le basalte prismatique pouvait appartenir aux pro
« ductions des volcans, et que cette forme constante et régulière était la suite de
« l'ancien état de fusion où la lave s'était trouvée.

« Enfin les courses que je fis aux environs de Clermont me procurèrent une ob-
« servation,... revêtue de toutes les circonstances les plus décisives. En face des
« fontaines de Royat est une large brèche que le ruisseau de la Font-de-l'Arbre
« a faite dans un courant échappé du flanc septentrional de la montagne de Gra-
« veneire. Sur les bords de cette coupure, on voit des prismes dont les formes sont
« assez décidées, et même on distingue dans quelques-uns des ébauches d'articula-
« tions. Si l'on remonte ensuite des fontaines de Royat, le long des croupes qui
« conduisent au foyer de Graveneire, on parvient jusqu'à la bouche de ce volcan,
« en suivant les courants de laves et les amas de scories qui les accompagnent.
« Après cet examen, on ne doute plus que ces prismes de Royat, qui font partie du
« courant, ne soient une lave et un produit du volcan de Graveneire... » — Des-
marets : *Mémoire sur l'origine et la nature du basalte à grandes colonnes polygones, déterminées par l'histoire naturelle de cette pierre, observée en Auvergne.* (*Mém. de l'Acad. des Sciences*, année 1771, page 706 et suiv.)

Il faudrait tout citer de ce Mémoire, où l'auteur suit, avec un soin infini, les différents progrès de ses observations et de sa découverte.

Enfin, il conclut ainsi :

« Je ne doute plus que les assemblages des colonnes prismatiques d'Auvergne
« n'appartiennent à la même conformation que ceux du comté d'Antrim, et que
« cette forme constante et régulière ne soit produite dans le comté d'Antrim par
« une cause semblable à celle qui s'annonce d'une manière si uniforme en Au-
« vergne. » (*Ibid.*, p. 708.)

E.

PAGE X, LIGNE 21. *A de grandes profondeurs au-dessous de l'écorce consolidée du globe, osa dire...*

« Les premières conclusions à tirer... sont : 1° que les produits volcaniques « appartiennent *ici* à un amas de matières qui diffèrent des granites et qui reposent « au-dessous d'eux; que les agents volcaniques ont *ici* résidé sous le granit, et « travaillé dans des profondeurs très-inférieures à lui... » (Dolomieu : *Rapport fait à l'Institut national sur ses voyages de l'an Ve et VIe*, p. 408.)

« Pour être aussi exact qu'il est possible » (ajoute Dolomieu, comme effrayé de cet élan de génie, qui le portait si loin des idées reçues) « je me suis toujours servi « de l'adverbe *ici*, pour restreindre aux seules localités qui m'ont fourni ces ob- « servations les conclusions que j'en tire. » (*Ibid.*, p. 409.) Et aussitôt, et par un nouveau retour de génie, il reprend : « Mais j'ai des raisons de croire qu'il en est « ainsi de tous les autres volcans, quelle que soit d'ailleurs la nature du sol qui « les environne : je pense que partout c'est à de grandes profondeurs dedans ou « au-dessous de l'*écorce consolidée* du globe que résident les agents volcaniques, « ainsi que les bases de toutes les déjections, que là restent cachées les causes qui « contribuent à l'inflammation dont sont accompagnées les éruptions, et celles « qui produisent la fluidité des laves. » (*Ibid.*, p. 409.)

PAGE X, LIGNE 28... *Le système du bon Werner, qui ne voulait rien admettre au-dessous du granit et ne voyait au-dessus que des couches de formation aqueuse...*

Rien de plus célèbre, et qui ait plus longtemps dominé en géologie, que le *système* de Werner : une mer, universelle et tranquille, dépose, en grandes masses, les roches primitives, roches nettement cristallisées, où domine d'abord la silice. Le granit fait la base de tout : au granit succède le gneiss, qui n'est qu'un granit commençant à se feuilleter; peu à peu l'argile prend le dessus; les schistes de différentes sortes naissent, etc.

Werner ne quitta jamais la Saxe, et l'on peut dire de lui qu'il se pressa trop de conclure que tout le monde était fait comme sa province.

PAGE XVJ, LIGNE 13... *Et dès les environs de Christiania..*

« Des porphyres en grandes masses, en montagnes même, sont placés sur une « roche calcaire coquillière; ces porphyres se trouvent recouverts par une syénite « presque entièrement composée de feldspath en grandes lames; cette syénite « enfin se cache sous un granit qui ne se distingue nullement, quant à sa compo- « sition, d'un granit de la formation la plus ancienne.

« Ces phénomènes, qui donnent sans doute aux environs de Christiania un

« très-grand intérêt géologique, ont été observés avec beaucoup de sagacité et dé-
« crits par M. Haussmann, professeur à Gœttingue, dans un mémoire particulier,
« inséré dans le Journal du baron de Moll. » (De Buch, *Voyage en Norwége et en Laponie.*)

PAGE XX, LIGNE 1. ... *Le soulèvement des montagnes et celui de contrées entières...*

Ou, plus exactement, *le soulèvement de contrées entières et des montagnes*; car, selon M. de Buch, c'est d'abord le *porphyre rouge* qui soulève les contrées, les continents, et c'est ensuite le *porphyre augitique*, le *porphyre noir*, qui soulève les montagnes et perce le porphyre rouge.

« Le soulèvement du *porphyre pyroxénique* est postérieur à la formation des
« grès rouges et des couches calcaires; mais ces grès sont essentiellement liés à la
« formation du *porphyre rouge*, et on ne peut guère les en séparer. Il s'ensuit que
« le *porphyre pyroxénique* doit avoir percé le *porphyre rouge*, de même que le
« grès; pour l'avoir percé, il a dû avoir élevé ce porphyre même... » (*Lettre à M. de Humboldt, renfermant le tableau géologique du Tyrol méridional*, 1822.)

« D'après ces considérations, je n'aurais pas été surpris de voir quelque part,
« dans l'intérieur de ces vallées, des *porphyres pyroxéniques* au-dessous du *por-*
« *phyre rouge*. Je les ai même cherchés dans toute l'étendue de ce dernier, mais
« presque partout sans succès... J'ai été plus heureux en descendant la vallée de
« l'Avisio. En effet, ayant constamment marché sur des porphyres quartzifères
« jusqu'à Cembra, à quelques lieues au-dessus de l'embouchure de cette vallée,
« j'ai reconnu, au-dessous de cet endroit et à côté d'une espèce de plaine, une
« masse très-considérable de la formation pyroxénique, dont la couleur noire
« contraste singulièrement avec le rouge du porphyre quartzifère dominant, et
« qui en est très-décidément séparé.... C'est évidemment un rocher, dont la masse
« appartient à la formation du porphyre pyroxénique : son aspect démontre clai-
« rement qu'il se trouve enclavé dans le porphyre rouge, excepté vers le bas, où
« il se lie probablement à une masse de même nature qui s'étend au-dessous de
« toutes les montagnes des Alpes. » (*Ibid.*)

PAGE XX, LIGNE 10. ... *Résolution heureuse, et qui a valu à la géologie un ouvrage qui restera la marque de l'un de ses plus grands progrès.*

C'est à propos de cet ouvrage que M. de Humboldt a écrit cette phrase :

« Léopold de Buch est le premier qui ait reconnu l'intime connexité et la dé-
« pendance mutuelle des phénomènes volcaniques, et, par cela, il s'est montré *le*
« *plus grand géologue de notre époque.* »

PAGE xxij, LIGNE 17. *Le jeune parent, M. d'Arnim...*

M. de Circourt ayant bien voulu me mettre en rapport avec M. le comte d'Arnim, j'ai dû à celui-ci la plupart des traits particuliers que j'ai cités dans cet Éloge.

PAGE xxij, LIGNE 29. ... *Et dans un écrit publié sous le titre de Lettre...*

C'est la *Lettre* (déjà citée) *à M. de Humboldt sur le Tyrol méridional.*

PAGE xxiij, LIGNE 5... *Toutes les masses redressées de ce globe doivent leur position actuelle à un véritable soulèvement.*

« Les porphyres pyroxéniques de Fassa doivent leur position actuelle à un sou-
« lèvement.

« Mais observons bien que ce n'est pas du soulèvement particulier d'un rocher
« qu'il s'agit, mais du soulèvement de toute la masse des montagnes, par consé-
« quent du pays entier... » (*Lettre à M. de Humboldt, etc.*)

« Il y a déjà bien des années que je ne doute pas que toute la chaîne des Alpes,
« du moins celle des Alpes calcaires, ne doive son élévation à la formation pyroxé-
« nique... Cette formation pyroxénique brise les couches qui s'opposent à sa sor-
« tie... Elle perce ou soulève d'abord les porphyres rouges, puis le grès, puis les
« couches calcaires... » (*Ibid.*)

PAGE xxiij, LIGNE 11. *Ce ne sont pas les mers qui se sont élevées...*

« En réfléchissant sur les effets de ces soulèvements, on sera moins surpris de ren-
« contrer des pétrifications d'anomies dans les grès et dans les couches calcaires,
« à 8,000 pieds de hauteur près du Sasso di Val Fredda. Ces mêmes pétrifications,
« qui se retrouvent à 5,400 pieds au-dessus du passage de la Caressa, à 3,800 pieds
« au-dessus de Seiss, à 2,600 pieds au-dessus de Saint-Paul et de Caltern, ...
« étaient peut-être, avant la catastrophe du soulèvement, placées plus bas que le
« niveau des mers. » (*Lettre à M. de Humboldt, etc.*)

PAGE xxiij, LIGNE 27, ... *A celui qui par ses travaux propres a rallié les travaux de M. Cuvier à ceux de M. de Buch....*

« M. Cuvier a montré que la surface du globe a éprouvé une suite de révolutions
« subites et violentes. M. Léopold de Buch a signalé des différences nettes et tran-
« chées entre les divers systèmes de montagnes qui se dessinent sur la surface de
« l'Europe. Je ne fais autre chose qu'essayer de mettre en rapport ces deux ordres
« d'idées. » (Élie de Beaumont, *Recherches sur quelques-unes des révolutions de la surface du globe.*)

PAGE XXIV, LIGNE 5. *Son explication de la formation de la dolomie...*

Par *formation de la dolomie*, M. de Buch entend proprement *le changement de la pierre calcaire coquillière en pierre calcaire magnésienne.*

« Comment se fait-il que la magnésie puisse percer, traverser, changer la nature « de couches calcaires qui ont plusieurs milliers de pieds de hauteur pour en for- « mer une roche uniforme dans toute son étendue? C'est une question que je me « suis proposée dans toutes mes courses aux environs de la vallée de Fassa sans en « trouver la solution. La pierre calcaire ne contient point de magnésie... Elle arrive « donc d'un autre côté, et il est assez naturel de croire que c'est le pyroxène qui « la fournit, puisque la magnésie est une des parties constituantes de cette sub- stance.

« Je crois avoir découvert, aux environs de Trento, la marche de la nature dans « cette opération, et cette marche m'a paru si évidente, qu'au moment de l'obser- « vation même j'ai senti la satisfaction la plus vive que j'aie jamais éprouvée dans « mes courses à travers les Alpes..... » (*Lettre à M. de Humboldt*, etc.)

« On conçoit facilement qu'une montagne déchirée et fendillée doit perdre « toute apparence de couches; on conçoit que des milliers de routes sont ouvertes « à la magnésie pour pouvoir s'introduire et se combiner avec la pierre calcaire; « on conçoit que, peu à peu, toute la masse doit se changer en rhomboèdres; ... « et c'est ainsi que des couches compactes, remplies de coquilles, peuvent se chan- « ger en une masse uniforme, blanche, grenue et saccharoïde, sans vestige de corps « organisés et sans fissures horizontales quelconques..... » (*Lettre à M. de Humboldt*, etc.)

« Ce fendillement rappelle les phénomènes que l'on observe journellement dans « les fours à chaux, lorsque le feu en est retiré. En allant de Cortina, dans la vallée « d'Ampezzo à Toblach, dans le Pusterthal, on est environné, pendant tout le « passage, de pics de dolomie..... L'aspect de ces lieux est si bizarre, qu'on peut « se croire transporté au milieu d'un four immense. Les fragments de dolomie sont « traversés de mille fentes; ils paraissent rudes au toucher, comme toutes les sub- « stances que l'on a exposées au feu. On est tenté d'attribuer ces effets extraordinaires « à la haute température qu'avait acquise le porphyre pyroxénique quand il se « faisait jour à travers les couches inférieures et qu'il soulevait la dolomie sous la « forme de colonnes, de pyramides et de tours. On se persuade que cette même « roche pyroxénique a converti les masses compactes en masses grenues, qu'elle a « fait disparaître tout vestige de stratification et de corps organisés, et qu'elle a « donné naissance à ces fissures qui sont tapissées de cristaux. On ne doute plus que « c'est le calcaire compacte, que l'on trouve constamment sous la dolomie et au-

PAGE xxij, LIGNE 17. *Le jeune parent, M. d'Arnim...*

M. de Circourt ayant bien voulu me mettre en rapport avec M. le comte d'Arnim, j'ai dû à celui-ci la plupart des traits particuliers que j'ai cités dans cet Éloge.

PAGE xxij, LIGNE 29. ... *Et dans un écrit publié sous le titre de Lettre...*

C'est la *Lettre* (déjà citée) *à M. de Humboldt sur le Tyrol méridional.*

PAGE xxiij, LIGNE 5... *Toutes les masses redressées de ce globe doivent leur position actuelle à un véritable soulèvement.*

« Les porphyres pyroxéniques de Fassa doivent leur position actuelle à un sou-« lèvement.

« Mais observons bien que ce n'est pas du soulèvement particulier d'un rocher « qu'il s'agit, mais du soulèvement de toute la masse des montagnes, par consé-« quent du pays entier... » (*Lettre à M. de Humboldt, etc.*)

« Il y a déjà bien des années que je ne doute pas que toute la chaîne des Alpes, « du moins celle des Alpes calcaires, ne doive son élévation à la formation pyroxé-« nique... Cette formation pyroxénique brise les couches qui s'opposent à sa sor-« tie... Elle perce ou soulève d'abord les porphyres rouges, puis le grès, puis les « couches calcaires... » (*Ibid.*)

PAGE xxiij, LIGNE 11. *Ce ne sont pas les mers qui se sont élevées...*

« En réfléchissant sur les effets de ces soulèvements, on sera moins surpris de ren-« contrer des pétrifications d'anomies dans les grès et dans les couches calcaires, « à 8,000 pieds de hauteur près du Sasso di Val Fredda. Ces mêmes pétrifications, « qui se retrouvent à 5,400 pieds au-dessus du passage de la Caressa, à 3,800 pieds « au-dessus de Seiss, à 2,600 pieds au-dessus de Saint-Paul et de Caltern, ... « étaient peut-être, avant la catastrophe du soulèvement, placées plus bas que le niveau des mers. » (*Lettre à M. de Humboldt, etc.*)

PAGE xxiij, LIGNE 27, ... *A celui qui par ses travaux propres a rallié les travaux de M. Cuvier à ceux de M. de Buch....*

« M. Cuvier a montré que la surface du globe a éprouvé une suite de révolutions « subites et violentes. M. Léopold de Buch a signalé des différences nettes et tran-« chées entre les divers systèmes de montagnes qui se dessinent sur la surface de « l'Europe. Je ne fais autre chose qu'essayer de mettre en rapport ces deux ordres « d'idées. » (Élie de Beaumont, *Recherches sur quelques-unes des révolutions de la surface du globe.*)

PAGE XXIV, LIGNE 5. *Son explication de la formation de la dolomie...*

Par *formation de la dolomie*, M. de Buch entend proprement *le changement de la pierre calcaire coquillière en pierre calcaire magnésienne.*

« Comment se fait-il que la magnésie puisse percer, traverser, changer la nature « de couches calcaires qui ont plusieurs milliers de pieds de hauteur pour en for- « mer une roche uniforme dans toute son étendue? C'est une question que je me « suis proposée dans toutes mes courses aux environs de la vallée de Fassa sans en « trouver la solution. La pierre calcaire ne contient point de magnésie... Elle arrive « donc d'un autre côté, et il est assez naturel de croire que c'est le pyroxène qui « la fournit, puisque la magnésie est une des parties constituantes de cette sub- stance.

« Je crois avoir découvert, aux environs de Trento, la marche de la nature dans « cette opération, et cette marche m'a paru si évidente, qu'au moment de l'obser- « vation même j'ai senti la satisfaction la plus vive que j'aie jamais éprouvée dans « mes courses à travers les Alpes..... » (*Lettre à M. de Humboldt*, etc.)

« On conçoit facilement qu'une montagne déchirée et fendillée doit perdre « toute apparence de couches; on conçoit que des milliers de routes sont ouvertes « à la magnésie pour pouvoir s'introduire et se combiner avec la pierre calcaire; « on conçoit que, peu à peu, toute la masse doit se changer en rhomboèdres;... « et c'est ainsi que des couches compactes, remplies de coquilles, peuvent se chan- « ger en une masse uniforme, blanche, grenue et saccharoïde, sans vestige de corps « organisés et sans fissures horizontales quelconques..... » (*Lettre à M. de Humboldt*, etc.)

« Ce fendillement rappelle les phénomènes que l'on observe journellement dans « les fours à chaux, lorsque le feu en est retiré. En allant de Cortina, dans la vallée « d'Ampezzo à Toblach, dans le Pusterthal, on est environné, pendant tout le « passage, de pics de dolomie..... L'aspect de ces lieux est si bizarre, qu'on peut « se croire transporté au milieu d'un four immense. Les fragments de dolomie sont « traversés de mille fentes; ils paraissent rudes au toucher, comme toutes les sub- « stances que l'on a exposées au feu. On est tenté d'attribuer ces effets extraordinaires « à la haute température qu'avait acquise le porphyre pyroxénique quand il se « faisait jour à travers les couches inférieures et qu'il soulevait la dolomie sous la « forme de colonnes, de pyramides et de tours. On se persuade que cette même « roche pyroxénique a converti les masses compactes en masses grenues, qu'elle a « fait disparaître tout vestige de stratification et de corps organisés, et qu'elle a « donné naissance à ces fissures qui sont tapissées de cristaux. On ne doute plus que « c'est le calcaire compacte, que l'on trouve constamment sous la dolomie et au-

« dessus des grès, qui a été blanchi, fendillé, transformé dans une roche grenue. »
(*Lettre sur la dolomie du Tyrol à M. Alois de Pfaundler.*)

PAGE XXIV, LIGNE 8, ... *Bien que soumise encore à quelques difficultés....*

Voyez, sur ces difficultés, les travaux importants et ingénieux de M. Haidinger et de M. Morlot.

PAGE XXV, LIGNE 24, ... *Et dans une suite de Mémoires sur les ammonites, les térébratules*, etc.

Voyez, à la fin de ces Notes, la liste des écrits de M. de Buch.

PAGE XXVJ, LIGNE 2. *A l'étude des coquilles il joint l'étude des plantes fossiles.....*

Voyez, à la fin de ces Notes, la liste des écrits de M. de Buch.

PAGE XXX, LIGNE 14. *Descartes avait soupçonné l'origine ignée de ce globe.*

« Feignons que cette terre où nous sommes a été autrefois un astre composé de « la matière du premier élément toute pure, ... en sorte qu'elle ne différait en rien « du soleil, sinon qu'elle était plus petite .... » (Descartes, *Les principes de la phi-« losophie,* IV[e] partie.)

PAGE XXX, LIGNE 15. *Leibnitz avait conclu cette incandescence .....*

« Il semble que ce globe a été un jour en feu, et que les rochers, qui font la base « de cette écorce de la terre, sont des scories restées d'une grande fusion. » (Leibnitz, *Protogæa*, etc.)

PAGE XXX, LIGNE 17. *Buffon avait démontré l'existence .....*

« La chaleur intérieure du globe, encore actuellement subsistante, ... nous dé-« montre que cet ancien feu qu'a éprouvé le globe n'est pas encore, à beaucoup « près, entièrement dissipé : la surface de la terre est plus refroidie que son inté-« rieur. Des expériences certaines et réitérées nous assurent que la masse entière « du globe a une chaleur propre et tout à fait indépendante de celle du soleil..... « On reconnaît cette chaleur d'une manière palpable dès qu'on pénètre au dedans « de l'intérieur de la terre ; ..... elle augmente à mesure que l'on descend..... » (Buffon : *Époques de la nature.*)

PAGE XXX, LIGNE 19. *Enfin, Dolomieu avait prononcé, devant cette Académie, ces paroles .....*

« En insistant sur des faits qui me paraissent d'une grande importance, et en « répétant encore que la cause inconnue qui produit la fluidité des laves me

« paraît exister sous l'*écorce consolidée* du globe, ... j'ajouterai que ce n'est pas « sans dessein que j'emploie l'expression d'*écorce consolidée du globe;* car si je ne « puis pas douter que notre globe n'ait été fluide, rien ne peut me prouver qu'il « y ait autre chose de consolidé qu'une écorce plus ou moins épaisse; rien ne « peut m'apprendre si la consolidation, laquelle a dû nécessairement être progres- « sive, a déjà atteint le centre de ce sphéroïde. Je regarde l'opinion générale qui « admet un noyau solide à notre globe comme une hypothèse gratuite, et l'hypo- « thèse opposée me paraît beaucoup plus vraisemblable, puisque, avec elle, on peut « expliquer une infinité de faits importants qui, sans elle, sont inexplicables. » (Dolomieu, *Rapport fait à l'Institut national sur ses voyages de l'an* V *et* VI, p. 409. — *Journal de physique*, etc., 1798.)

PAGE XXX, LIGNE 20, ... *Relevées par Lagrange* .....

« Le suffrage du célèbre Lagrange est d'un trop grand poids; il est trop flatteur « pour n'être pas tenté de s'en vanter lorsqu'on l'a obtenu. Ce n'était qu'avec beau- « coup de timidité et de circonspection que je hasardais cette hypothèse devant « mes collègues, lorsque cet illustre géomètre, saisissant avec empressement mon « opinion, me dit qu'elle était très-soutenable, et que même elle lui semblait pro- « bable, puisque rien ne lui paraissait en opposition directe avec elle. » (Dolomieu, *ibid.*, p. 410.)

En terminant ces Notes, je me fais un devoir de déclarer que j'ai trouvé bien des secours, pour l'éloge de M. de Buch, dans les belles et savantes Notices qui ont été publiées en Allemagne sur ce grand géologue.

Je les énumère ici dans l'ordre où elles me sont parvenues, et, par suite, dans l'ordre même où elles m'ont été plus utiles :

La *Notice* par M. Geinitz, professeur à l'École polytechnique de Dresde;

Celle par M. Cotta, professeur à l'École des mines de Freyberg;

Celle par M. Dechen, directeur des mines à Bonn ;

Celle par M. Nœggerath, professeur à l'Université de Bonn ;

Et une cinquième, sans nom d'auteur, prononcée, le 6 avril 1853, devant la Société de géologie d'Allemagne.

LISTE DES PRINCIPAUX ÉCRITS

DE LÉOPOLD DE BUCH.

Observations minéralogiques sur la pierre de croix. 1795.

Essai d'une description minéralogique de Landeck. 1797, in-8.

Essai d'une description géognostique de la Silésie, avec carte. 1797-1798.

Observations géognostiques recueillies pendant un voyage en Allemagne et en Italie. Berlin, 1802-1809. 2 vol. in-8.

Sur la progression des formations dans la nature. 1806.

Voyage en Norvége et en Laponie. 2 vol. in-8. Berlin, 1810. Traduit en français par M. Eyriès.

Voyage géologique dans la chaîne des Alpes, depuis Glaris jusqu'à Chiavenne. *Magas. des amis scrut. de la nature*, t. III, p. 102. Berlin, 1809, in-4.

Fragment des observations géognostiques de L. de Buch sur la nature géologique des environs de Pergine, écrit de Pergine. 20 mai 1798, in-4. *Nouveaux Écrits des amis scrut. de la nature*, vol. 3, p. 233. 1801.

Aperçu géognostique des environs de Rome, par L. de Buch. *Nouveaux Écrits des amis scrut. de la nature*, Berlin, t. III, p. 478. 1801.

Sur les houilles d'Entrevernes en Savoie. *Magas. des amis scrut. de la nature*, Berlin, vol. 1. 1807.

Quelques mots sur les formations locales ou générales des roches. *Magas. des amis scrut. de la nature*, Berlin, t. IV. 1810.

Remarques sur une suite de minéraux des îles Lipari, collectionnés par W. Thompson.

Sur l'Arso à Ischia. *Nouveaux Annuaires de Moll*, I, 3, 343.

F.

Observations sur le gisement des mines de fer en Suède. *Magas. des amis scrut. de la nature*, Berlin, IV. S. 46.

Sur les terrains de transition. Stolpe, le 11 nov. 1811. *Annuaire de Léonhard*, 1812.

Filons de porphyre à Christiania. *Annuaire de Léonhard*, 1813.

Sur les collections de minéralogie de Copenhague. *Annuaire de Léonhard*, 1813.

Voyage au lac de Laach. *Annuaire de Léonhard*, 1814.

Observations sur le mont Bernina, dans le canton des Grisons *Mém. de l'Acad. roy. de Berlin*, 1814.

Sur les causes de la dispersion des grands galets des Alpes, avec 1 planche. *Mém. de l'Acad. roy. de Berlin*, 1815.

De la relation géognostique entre le trapp et le porphyre. *Mém. de l'Acad. roy. de Berlin*, 1816.

Sur le groupement des îles basaltiques et sur les cratères de soulèvement. *Mém. de l'Acad. roy. de Berlin*, 1820.

Sur quelques montagnes de la formation de trapp dans les environs de Græt*z*. In-4. *Mém. de l'Acad. roy. de Berlin*, 1820.

Sur une éruption volcanique dans l'île de Lancerotte. *Mém. de l'Acad. roy. de Berlin*, 1820. 1 planche.

Relation de deux voyages au Mont-Blanc, entrepris en août 1820, par J. Hamel.

Sur le pic de Ténériffe *Mém. de l'Acad. roy. de Berlin*, 1822.

Remarques sur le climat des îles Canaries. *Mém. de l'Acad. roy. de Berlin*, 1822.

Sur la forêt de Thuringe. Lettre de M. L. de Buch à M. de Schlotheim à Gotha. *Ann. de Léonhard*, 1824.

Sur les rapports de gisement des couches calcaires avec les empreintes de poissons et sur la dolomite en Franconie. *Annuaire de Léonhard*, 1824.

Lettre de M. L. de Buch à M. Al. Brongniart. *Journ. de phys.*, XCV, 258.

Sur la dolomite en Tyrol. Lettre de M. L. de Buch à M. A. de Pfaundler, 1822. *Annuaire de Léonhard*, 1824.

Tableau géognostique du sud du Tyrol. Lettre de M. L. de Buch à M. A. de Humboldt, 1822. *Annuaire de Léonhard*, 1824.

Lettre de M. L. de Buch à M. Brochant de Villiers. Vérone, 10 octobre 1822. *Annuaire de Léonhard*, 1824.

Sur la présence de la dolomite dans le voisinage des formations volcaniques. Lettre de M. L. de Buch à M. le conseiller Nœggerath.

Sur quelques phénomènes géognostiques dans la vallée de la Fassa, par M. L. de Buch. Lettre à M. le conseiller de Léonhard à Berlin. 1er avril 1824.

Sur les Alpes de la Carniole. Lettre à M. L. de Buch de M. de Léonhard. 1824.

Sur le Hartz. Lettre de M. L. de Buch à M. Freiesleben. 1824.

Sur les systèmes géognostiques d'Allemagne. Lettre de M. L. de Buch à M. de Léonhard. 1824.

Sur la dissertation de Chabrier sur le déluge. *Annuaire de Léonhard*, 1825.

Description physique des îles Canaries. 1825, avec atlas.

Sur la nature des phénomènes volcaniques aux îles Canaries et leur corrélation avec les autres volcans de la terre.

Sur quelques phénomènes géognostiques dans les environs du lac Lugano, par M. L. de Buch. 1826. *Mém. de l'Acad. des sc. de Berlin*. 1830, avec 1 pl. in-4.

Sur les hippurites trouvés récemment près de Reichenthal en Bavière. L'Isis. B. XXI, S. 438.

Carte géognostique dressée par L. de Buch sur le territoire entre Orto et le lac Lugano. *Annuaire de Léonhard*, 1830.

Note sur les ammonites. *Ann. des sc. nat.*, XVII, 1829.

Sur la classification des ammonites en familles. *Ann. des sc. nat.*, XVIII, p. 417-426.

Observations de L. de Buch sur la température des sources. James, Edinb. *philos. Journ.*, 1828, octob., p. 166.

Sur le gisement de mélaphire et de granit dans les Alpes de Milan.

Recueil de pétrifications remarquables. Premier cahier. Berlin, 1831.

Travaux sur les ammonites et les goniatites. Berlin, 11 janv. 1832.

Sur la silicification des corps organisés, avec quelques autres observations sur quelques pétrifications peu connues. *Acad. des sc. de Berlin*, 28 fév. 1828.

Sur deux nouvelles cassidarites dans les couches tertiaires du Mecklenbourg. *Acad. des sc. de Berlin*, 1830.

Carte géologique de l'Allemagne en 42 feuilles. Berlin, 1832, 2e édition.

Ammonites de Salzbourg et autres, planulites de Munster, monographie de Grenn sur les trilobites, orthocératites. Berlin, 20 déc. 1832.

Communication faite au professeur Bronn. *Annuaire de Léonhard*, 1833.

Sur les ammonites, sur leur division en familles, sur les espèces qui se trouvent dans les anciennes couches et en particulier sur les goniatites. 2 *mém. lus à l'Acad. roy. des sc. de Berlin*, 1832.

Sur la classification des térébratules, avec 4 pl.

Sur la constitution géognostique des îles Lipari. In-8, Leipzig, avec 4 pl.

Sur la classification des corps organisés avec d'autres observations sur quelques pétrifications peu connues. *Lu à l'Acad. des sc. de Berlin*, en 1828.

Sur les ammonites dans les terrains anciens. *Lu à l'Acad. des sc. de Berlin*, 1830.

Sur les goniatites. *Ann. des sc. nat.*, 1833, mai.

Sur la Misnie; formations jurassiques allemandes et leurs pétrifications. *Annuaire de Léonhard*, 1834.

Sur les térébratules avec un essai pour les classer et les décrire, avec 2 pl. lithogr. Berlin, in-4.

Quelques observations sur les Alpes de Bavière, avec 1 planche. *Annuaire de Léonhard*, 1834.

Sur le genre delthyris. Deux lettres au professeur Bronn. *Annuaire de Léonhard*, 1836.

Note sur les huîtres, gryphées et exogyres. *Ann. des sc. nat., zoolog.* 1835, III, 296-299.

Découverte par Dubois du calcaire grossier avec pétrifications, dans l'Ukraine. Communication au professeur Bronn. *Ann. de Léonhard*, 1836.

Sur les cratères de soulèvement et les volcans. *Acad. de Berlin*, 26 mars 1835.

Explication de deux planches de spirifères et d'orthis. *Annuaire de Léonhard*, 1836.

Description physique des îles Canaries, suivie d'une indication des principaux volcans du globe. Traduit de l'allemand par C. Boulanger, revue et augmentée par l'auteur. In-8, avec un atlas de 12 pl. in-folio.

Calcaire grossier trouvé par Dubois en Arménie. *Annuaire de Léonhard*, 1837.

Sur les paludines multiformes de Heidenheim. *Annuaire de Léonhard*, 1837.

Sur les soulèvements jurassiques de Thurmann. *Ann. de Léonhard*, 1837.

Sur les lethæa, terebratula cassidea, gryphæa cymbium. Lettre au professeur Bronn. *Ann. de Léonhard*, 1838.

Sur les delthyris, spirifères et orthis. *Mémoires lus à l'Acad. roy. des sc. de Berlin*, 1837, avec 2 pl. lithograph., traduits en français par H. Lecocq, 1840.

Sur le caractère zoologique des formations secondaires dans l'Amérique du Sud. *Annuaire de Léonhard*, 1838.

Essai d'une classification et d'une description des térébratules, par L. de Buch, trad. par H. Lecocq, ingénieur des mines. *Mém. de la Soc. géolog. de France*, 1838, t. III.

Sur les coquilles dans les lits de grenat de Trziblitz. *Ann. de Léonhard*, 1839.

Lecture à l'Académie des scien. de Berlin sur les formations jurassiques en Allemagne, en 1837, avec une carte, une planche typographiée et une autre lithographiée. Berlin, 1839, in-4.

Terebratula hastata et terebratula sacculus, Lettre au professeur Bronn. *Ann. de Léonhard*, 1839.

Description des pétrifications recueillies en Amérique par Alex. de Humboldt et par M. Ch. Degenhard. Berlin, 1839.

La formation près de Saint-Triphon; observation de Bunsen sur les sources de pétrole à Peira et Celle. Bonn, 1er août 1839. *Ann. de Léonhard*, 1839.

Animaux fossiles merveilleux dans l'Amérique du Sud, d'après Darwin et Lund. *Ann. de Léonhard*, 1840. Lettre au professeur Bronn.

Les hippurites sont des coralligènes. *Ann. de Léonhard*, 1840. Lettre au professeur Bronn.

Sur les sphéronites et d'autres genres d'où proviennent les crinoïdes et sur quelques brachiopodes des environs de Saint-Pétersbourg. *Ann. de Léonhard*, 1840.

Matériaux pour la détermination des formations de roches en Russie, avec 3 pl. lithog. et 1 carte. 1841.

Communication à M. de Léonhard. *Ann. de Léonhard*, 1841.

Métamorphisme et nature des roches de Suède. *Ann. de Léonhard*, 1842.

Sur les productes ou leptènes. *Bull. de l'Acad. de Berlin*, 1841.

Sur la terebratula de Mentzel dans le calcaire coquillier de Tarnowitz. *Ann. de Léonhard*, 1844.

Sur de nouvelles pétrifications de Moscou. *Ann. de Léonhard*, 1844.

Sur le granite et le gneiss, surtout au point de vue des formes extérieures sous lesquelles se montrent ces roches à la surface de la terre. Avec deux planches gravées sur cuivre. *Ann. de Léonhard*, 1844.

Quelques pétrifications remarquables dans le calcaire coquillier de l'Italie supérieure. *Bull. de l'Acad. de Berlin*, 1845.

Nouvelles espèces de térébratules. 1 pl. sur bois. *Ann. de Léonhard*, 1847. Lettre au professeur Bronn.

Les îles Baeren, description géognostique d'après M. Keilhau. Communication à l'Acad. roy. des scien. de Berlin, le 14 mai 1846. 1 pl. in-4.

Calcaire coquillier du Tyrol du sud et à Recoaro; dadocrinus gracilis à Saint-Cassian et à Hallstadt; classification des térébratules. *Ann. de Léonhard*, 1848. Lettre au professeur Bronn.

Sur les encrinites et chelocrinus. *Ann. de Léonhard*, 1848. Lettre au professeur Bronn.

Sur les cératites, surtout celles qui se trouvent dans les formations crétacées. *Ann. de Léonhard*, 1848.

Sur les cératites. *Bull. de l'Acad. de Berlin*, 1848.

Sur les limites des formations crétacées. *Ann. de Léonhard*, 1849.

Sur le nautilus lingulatus. *Ann. de Léonhard*, 1850. Lettre au professeur Bronn.

Autre lettre au même professeur sur le même sujet. *Ann. de Léonhard*, 1850.

Les Andes de Venezuela. *Bull. de l'Acad. de Berlin*, 1849.

Visite au Monte-Nuovo, à Naples. *Ann. de Léonhard*, 1850.

Sur l'aptychus. *Bull. de l'Acad. de Berlin*, 1849.

Sur les différences essentielles qui existent entre les goniatites et les nautiles. *Ann. de Léonhard*, 1851.

Sur un dépôt coquillier de la mer du Nord. *Bull. de l'Acad. de Berlin*, 1851.

Sur les formations jurassiques à la surface de la terre. *Acad. des sc. de Berlin*, 1852.

MÉMOIRES

DE

L'ACADÉMIE DES SCIENCES

DE L'INSTITUT IMPÉRIAL DE FRANCE.

T. XXVI.

INTRODUCTION

Lue à l'Académie des Sciences le 18 avril 1853. (*Comptes rendus*, tome XXXVI, page 676.)

Le problème général que je me suis proposé de résoudre par ces longues recherches, commencées en 1840 et dont la première partie a été publiée en 1847, peut s'énoncer ainsi :

« *Une certaine quantité de chaleur étant donnée, quel est, théoriquement, le*
« *travail moteur que l'on peut obtenir en l'appliquant au développement et à la*
« *dilatation des fluides élastiques, dans les diverses circonstances pratiquement*
« *réalisables?* »

La solution complète de ce problème donnerait, non-seulement la véritable théorie des machines à vapeur usitées aujourd'hui, mais encore celle des machines dans lesquelles la vapeur d'eau serait remplacée par une autre vapeur, ou même par un fluide élastique permanent dont la chaleur augmente l'élasticité.

A l'époque où j'entrepris ces recherches, la question me paraissait plus simple qu'aujourd'hui. En partant des notions alors admises dans la science, il était facile de définir nettement les divers éléments qui la composent, et j'imaginai des procédés à l'aide desquels j'espérais parvenir, successivement, à en trouver les lois et à en fixer les données numériques. Mais, ainsi qu'il arrive ordinairement dans les sciences d'observation, à mesure que j'avançais dans mes études, le cercle s'en agrandissait continuellement; les questions qui me paraissaient d'abord les plus simples se sont considérablement compliquées; et, peut-être, n'aurais-je pas eu le courage d'aborder ce sujet si, dès l'origine, j'en avais compris toutes les difficultés.

On a admis, jusque dans ces derniers temps, que les quantités de chaleur dégagées ou absorbées par un même fluide élastique étaient égales

quand le fluide passe d'un même état initial à un état final identique, dans quelque sens et de quelque manière que se fît la transition; en un mot, on admettait que ces quantités de chaleur ne dépendaient que des conditions initiales et finales de température et de pression, et qu'elles étaient indépendantes des circonstances intermédiaires par lesquelles le fluide a passé. S. Carnot a publié, en 1824, sous le titre de *Réflexions sur la puissance motrice du feu,* un ouvrage auquel on ne fit pas d'abord grande attention, et dans lequel il admit en principe que le travail moteur produit dans une machine à feu est dû au passage de la chaleur de la source calorifique plus chaude qui émet la chaleur, au condenseur plus froid qui la recueille définitivement. M. Clapeyron a développé, par le calcul, l'hypothèse de Carnot, et il a fait voir que les quantités de chaleur gagnées ou perdues par un même gaz ne dépendent plus alors uniquement de son état initial et de son état final, mais encore des états intermédiaires par lesquels on l'a fait passer.

La théorie mécanique de la chaleur a pris faveur depuis quelques années, et elle occupe en ce moment un grand nombre de géomètres. Mais on a fait subir au principe de Carnot une modification importante : on a admis que la chaleur peut être transformée en travail mécanique, et que réciproquement le travail mécanique peut se transformer en chaleur. Dans la théorie de Carnot, la quantité de chaleur possédée par le fluide élastique à son entrée dans la machine se retrouve en entier dans le fluide élastique qui en sort, ou dans le condenseur; le travail mécanique est produit uniquement par le passage de la chaleur de la chaudière au condenseur en traversant la machine. Dans la nouvelle théorie, cette quantité de chaleur ne se conserve pas tout entière à l'état de chaleur; une portion disparaît pendant le passage dans la machine, et le travail moteur produit est, dans tous les cas, proportionnel à la quantité de chaleur perdue. Ainsi, dans une machine à vapeur d'eau, sans condensation ou avec condensation, avec ou sans détente, le travail mécanique de la machine est proportionnel à la différence entre la quantité de chaleur que possède la vapeur à son entrée dans la machine, et celle qu'elle conserve à sa sortie ou au moment où sa condensation s'opère. Dans cette théorie, pour obtenir d'une même quantité de chaleur le maximum d'effet mécanique, il faut s'arranger de manière que cette perte de chaleur soit la plus grande possible, c'est-à-dire que la force élastique que conserve la vapeur détendue au moment où elle entre dans le condenseur, soit la plus faible

possible. Mais, en tout cas, dans la machine à vapeur d'eau, la quantité de chaleur utilisée pour le travail mécanique ne sera qu'une très-petite fraction de celle qu'on a été obligé de communiquer à la chaudière. Dans une machine à vapeur à détente complète, sans condensation, où la vapeur pénètre sous une pression de 5 atmosphères et sort sous la pression de l'atmosphère ambiante, la quantité de chaleur possédée par la vapeur à son entrée, est, d'après mes expériences, de 653 unités environ; celle qu'elle retient à sa sortie est de 637. D'après la théorie que j'expose, la quantité de chaleur utilisée pour le travail mécanique serait 653 — 637 = 16 unités, c'est-à-dire seulement $\frac{1}{40}$ de la quantité de chaleur donnée à la chaudière. Dans une machine à condensation recevant de la vapeur saturée à 5 atmosphères, et dont le condenseur présenterait constamment une force élastique de 55 millimètres de mercure, la quantité de chaleur de la vapeur entrante serait de 653 unités, et celle que la vapeur possède au moment de la condensation, c'est-à-dire où elle est perdue pour l'action mécanique, est de 619 unités. La chaleur utilisée serait de 34 unités, un peu plus que $\frac{1}{20}$ de la chaleur donnée à la chaudière.

On obtiendra une plus grande fraction de chaleur utilisée pour le travail mécanique, soit en suréchauffant la vapeur avant son entrée dans la machine, soit en abaissant autant que possible la température de la condensation. Mais ce dernier moyen est difficile à réaliser en pratique; il forcerait d'ailleurs à augmenter considérablement la quantité d'eau froide destinée à opérer la condensation, ce qui dépense du travail moteur, et l'on ne pourrait fournir à l'alimentation de la chaudière que de l'eau très-peu échauffée. On arrivera plus facilement au même but en faisant subir une détente moindre à la vapeur d'eau dans la machine, et en condensant cette vapeur par l'injection d'un liquide très-volatil, comme l'éther ou le chloroforme. La chaleur possédée par la vapeur d'eau au moment de cette condensation, et dont une très-petite portion seulement aurait pu être transformée en travail mécanique, passe dans le liquide plus volatil, qu'elle transforme en vapeur sous haute pression. En faisant passer cette vapeur dans une seconde machine, où elle se détend jusqu'à la force élastique où l'eau d'injection peut pratiquement l'amener dans le condenseur, une portion de la chaleur est transformée en travail moteur; et le calcul, fondé sur les données numériques de mes expériences, montre que cette quantité est beaucoup plus grande que celle que l'on aurait pu obtenir par une détente plus considérable de la va-

peur d'eau dans la première machine. De cette manière, on s'explique parfaitement le résultat économique que l'on peut obtenir de deux machines accouplées, l'une à vapeur d'eau, l'autre à vapeur d'éther ou de chloroforme, sur lesquelles on fait des expériences depuis quelque temps.

On obtiendra de même, très-économiquement, une augmentation notable de travail moteur en suréchauffant la vapeur au sortir de la chaudière.

Dans les machines à air, où la force motrice est produite par la dilatation que la chaleur fait subir au gaz dans la machine, ou par l'augmentation qu'elle détermine dans sa force élastique, le travail moteur produit à chaque coup de piston serait toujours proportionnel à la différence des quantités de chaleur possédées par l'air entrant et par l'air sortant; c'est-à-dire, en définitive, à la perte de chaleur que fait l'air en traversant la machine. Mais, comme dans le système d'Ericson, la chaleur que possède l'air sortant vient se déposer sur des corps auxquels le nouvel air entrant l'enlève pour la reporter dans la machine, on voit que, théoriquement, dans ces dernières machines, toute la chaleur dépensée est utilisée pour le travail moteur; tandis que, dans la meilleure machine à vapeur d'eau, la chaleur utilisée pour le travail mécanique n'est pas le $\frac{1}{20}$ de la chaleur dépensée. Il est bien entendu que je néglige ici toutes les pertes extérieures, ainsi que les obstacles mécaniques ou industriels qui peuvent se présenter dans la pratique.

MM. Joule, Thomson et Rankine en Angleterre, MM. Mayer et Clausius en Allemagne, en partant souvent de points de vue différents, ont développé par le calcul cette théorie mécanique de la chaleur, et ils ont cherché à en déduire les lois de tous les phénomènes relatifs aux fluides élastiques. De mon côté, depuis longtemps, j'ai exposé dans mes cours des idées analogues, auxquelles j'avais été amené par mes recherches expérimentales sur les fluides élastiques. Dans ces recherches, je rencontrais, en effet, à chaque instant des anomalies qui me paraissaient inexplicables dans les théories antérieurement admises. Pour en donner une idée, je citerai quelques exemples parmi les plus simples :

Premier exemple. 1° Une masse de gaz sous la pression de 10 atmosphères est renfermée dans un espace dont on double brusquement la capacité; la pression descend à 5 atmosphères.

2° Deux réservoirs, de capacité égale, sont placés dans un même calorimètre; l'un est rempli de gaz sous 10 atmosphères, le second est

complétement vide. On établit brusquement la communication entre les deux réservoirs; le gaz se répand dans un espace double, et la pression se réduit de même à 5 atmosphères.

Ainsi, dans les deux expériences, les conditions initiales et finales du gaz sont les mêmes; mais cette identité de conditions est accompagnée de résultats calorifiques bien différents; car, tandis que, dans la première, on observe un refroidissement considérable, dans la seconde, le calorimètre ne manifeste pas le moindre changement de température.

Deuxième exemple. 1° Une masse M de gaz traverse, sous la pression de l'atmosphère, un serpentin où elle s'échauffe à 100 degrés, puis un calorimètre dont la température initiale est 0 degré. Elle élève la température de ce calorimètre de t degrés.

2° La même masse de gaz traverse, sous la pression de 10 atmosphères, le serpentin où elle s'échauffe à 100 degrés, puis le calorimètre à 0 degré sous la même pression; elle élève la température du calorimètre de t' degrés, et l'expérience montre que t' est très-peu différent de t.

3° La même masse de gaz traverse, sous la pression de 10 atmosphères, le serpentin où elle s'échauffe à 100 degrés; mais, en arrivant à l'orifice du calorimètre à 0 degrés, ou à un point quelconque de son parcours, le gaz se dilate et descend sous la pression de l'atmosphère; de sorte qu'il sort du calorimètre en équilibre de température avec lui et en équilibre de pression avec l'atmosphère ambiante. On observe une élévation de température t' du calorimètre.

D'après les théories antérieurement admises, la quantité de chaleur abandonnée par le gaz dans l'expérience n° 3 devrait être égale à celle du n° 2, diminuée de la quantité de chaleur qui a été absorbée par le gaz pendant l'énorme dilatation qu'il a subie, puisque son volume a décuplé. L'expérience donne, au contraire, pour t'', une valeur plus grande que t' et que t.

Je pourrais multiplier ces citations, mais j'anticiperais sur ce que j'ai à dire par la suite. Je réserve cet exposé pour le moment où je publierai, dans leur ensemble, les expériences que j'ai faites sur la compression et sur la dilatation des gaz.

Quoi qu'il en soit, les exemples que je viens de citer suffisent pour montrer combien on doit être circonspect dans les conclusions que l'on tire d'expériences dans lesquelles des fluides élastiques sont en mouvement, subissent des changements d'élasticité, et effectuent un travail

mécanique souvent difficile à apprécier; car les effets calorifiques produits dépendent en grande partie de l'ordre et de la manière dont ces changements se sont opérés.

Malheureusement, s'il est facile d'énoncer vaguement une théorie physique, il est très-difficile de la spécifier avec précision, de manière non-seulement à y rattacher tous les faits acquis à la science, mais encore à en déduire ceux qui ont échappé jusqu'ici à l'observation. La théorie des ondulations lumineuses, telle qu'elle a été établie par Fresnel, en présente seule un exemple jusqu'ici en physique. La mise en équation des problèmes de chaleur envisagés au point de vue mécanique, conduit, comme tous les problèmes analogues, à une équation aux différences partielles du second ordre entre plusieurs variables qui sont des fonctions inconnues les unes des autres. Ces fonctions représentent les véritables lois physiques élémentaires qu'il faudrait connaître pour avoir la solution complète du problème. L'intégration de l'équation introduit des fonctions arbitraires dont on doit chercher à découvrir la nature, en comparant les résultats donnés par l'équation à ceux que donnent les expériences directes, et aux lois que l'on déduit de ces expériences. Malheureusement, dans les recherches sur la chaleur, les expériences directes sont rarement applicables à des phénomènes simples; ordinairement elles s'attaquent à des questions complexes qui dépendent de plusieurs de ces lois à la fois, et, le plus souvent, il est difficile d'assigner la part qui revient à chacune d'elles. L'expérimentateur doit alors chercher à modifier les circonstances dans lesquelles il opère, de manière à faire varier le plus possible, dans ses expériences isolées, la part qui revient à chacun des phénomènes élémentaires et à la loi qui l'exprime. Il obtiendra ainsi des équations de condition qui peuvent être d'un grand secours pour la découverte de la théorie générale, car celle-ci, quelle qu'elle soit, devra toujours y satisfaire.

C'est à ce point de vue que j'ai dirigé mes recherches, et je me suis toujours appliqué à définir, de la manière la plus précise, les conditions dans lesquelles j'opérais, afin que l'on puisse tirer parti de mes expériences, quelle que soit la théorie qui finisse par prévaloir.

J'ai publié, en 1847, la première partie de mes recherches; elle compose le tome XXI des *Mémoires de l'Académie*. Depuis cette époque, je n'ai pas cessé de les poursuivre; mais les expériences qu'elles ont exigées étaient si nombreuses, les calculs numériques si longs et si pénibles, qu'il

m'eût été impossible de les exécuter si j'avais été abandonné à mes efforts individuels. J'ai été puissamment secondé par M. Izarn, qui m'avait déjà prêté son concours pour la première partie de mes travaux, et par un jeune ingénieur des mines, M. Descos, que M. le ministre des travaux publics a bien voulu m'adjoindre pendant deux ans pour hâter l'achèvement de mon travail. Qu'il me soit permis de leur exprimer ici publiquement ma reconnaissance pour le zèle infatigable avec lequel ils m'ont secondé.

J'ai profité également du séjour dans mon laboratoire de plusieurs jeunes physiciens distingués. Je citerai ici leurs noms; c'est le seul témoignage que je puisse leur donner de ma gratitude pour le concours qu'ils m'ont prêté :

MM. L. Soret, de Genève ;
Bède, de Liége ;
Bohn, de Francfort ;
Lange, de Vienne ;
Auspitz, de Vienne ;
Christie, de Christiania ;
Lubimoff, de Moscou ;
Rubinson, de Stockholm ;
Blaserna, de Venise.

Les sujets sur lesquels ont porté mes nouvelles expériences sont les suivants :

1° Les relations qui existent entre les températures et les forces élastiques d'un grand nombre de vapeurs à saturation, depuis les forces élastiques les plus faibles jusqu'à celles que mes appareils pouvaient supporter ;

2° Les forces élastiques de ces mêmes vapeurs à saturation et à non-saturation dans les gaz ;

3° Les forces élastiques à saturation des vapeurs produites par les liquides mélangés ;

4° Les chaleurs latentes de ces vapeurs sous diverses pressions, depuis les pressions les plus faibles jusqu'à celles de 8 à 10 atmosphères ;

5° Les chaleurs latentes de vaporisation des mêmes substances dans les gaz ;

6° Les chaleurs spécifiques des gaz permanents et des vapeurs entre diverses limites de températures et sous différentes pressions ;

7° Les quantités de chaleur absorbées ou dégagées par la dilatation ou par la compression des gaz, soit lorsque cette dilatation s'effectue dans un espace dont la capacité augmente, soit lorsqu'elle a lieu au passage d'une ouverture capillaire en mince paroi, ou par un long tube capillaire;

8° Les quantités de chaleur absorbées par le gaz quand il produit, pendant sa détente, un travail moteur qui se consomme entièrement dans l'intérieur du calorimètre, ou dont la plus grande partie est utilisée au dehors;

9° Enfin, les densités des vapeurs à saturation sous diverses pressions.

Les expériences qui se rapportent à ces diverses questions étaient à peu près terminées en 1852. Mais il a fallu beaucoup de temps pour les mettre en ordre, pour en effectuer les longs calculs, pour faire graver les planches qui présentent des appareils nombreux et les courbes graphiques si utiles à la recherche des lois des phénomènes. Le Mémoire sur les chaleurs spécifiques des fluides élastiques était imprimé à la fin de 1855; M. Biot a bien voulu en présenter un exemplaire, en mon nom, à l'Académie des sciences dans sa séance du 1er septembre 1856 (*Comptes rendus*, tome XLIII, page 459). Le Mémoire sur les forces élastiques des vapeurs était en grande partie composé à la même époque; mais un grave accident, dont je fus victime en août 1856, me força de renoncer pendant plusieurs années à la publication de mes anciens travaux, laquelle exigeait encore des calculs longs et pénibles.

Je ne donne ces renseignements personnels que pour motiver le long retard qu'a subi la publication de travaux que j'annonçais comme terminés à l'Académie en 1853 et 1855; ils expliqueront aussi pourquoi j'ai cru utile d'indiquer dans mes derniers Mémoires les époques où les expériences ont été faites.

J'espérais pouvoir réunir dans ce volume l'ensemble des recherches que j'ai faites jusqu'à ce jour et dont je viens d'indiquer sommairement le programme. Malheureusement, malgré la concision que j'ai cherché à mettre dans mes descriptions, j'ai atteint les limites réglementaires d'un volume, et je suis obligé de réserver pour un volume suivant le Mémoire qui termine le § 4 du programme et celui qui renferme les expériences énoncées par les §§ 7 et 8. Je ferai tous mes efforts pour que la publication en soit aussi prompte que possible.

MÉMOIRE

SUR

LA CHALEUR SPÉCIFIQUE

DES FLUIDES ÉLASTIQUES,

Lu à l'Académie des sciences dans la séance du 18 avril 1853.

PREMIÈRE PARTIE.

On peut définir la chaleur spécifique des fluides élastiques de deux manières différentes : dans la première, on appelle *chaleur spécifique* du fluide élastique la quantité de chaleur qu'il faut communiquer à un gaz pour élever sa température de o à 1 degré, en le laissant se dilater librement, de manière à conserver une élasticité constante; dans la seconde, c'est la quantité de chaleur qu'il faut lui donner pour élever sa température de o à 1 degré, en le forçant à conserver le même volume, sa force élastique augmentant.

La première de ces capacités a été appelée *chaleur spécifique du gaz sous pression constante;* la seconde a été nommée *chaleur spécifique sous volume constant.* La première définition coïncide, seule, avec celle que l'on a admise pour la capacité calorifique des corps solides et liquides; c'est aussi la seule qui se soit prêtée, jusqu'ici, à une détermination expérimentale directe.

La capacité calorifique des fluides élastiques sous volume constant est un élément important pour la théorie physique de ces corps; aussi plusieurs géomètres et physiciens ont-ils cherché à déterminer les relations théoriques qui lient ces deux espèces de capacités calorifiques, et ils ont imaginé des méthodes expérimentales, plus ou moins détournées, pour les vérifier.

Depuis un siècle, la chaleur spécifique des fluides élastiques a été l'objet des recherches d'un grand nombre de physiciens. Crawford, Lavoisier et Laplace, Dalton, Clément et Désormes, Delaroche et Bérard, Haycraft, Gay-Lussac, Dulong, de la Rive et Marcet, Apjohn, Suerman, etc., ont, successivement, publié des mémoires sur ce sujet. Plusieurs de ces physiciens ont cherché à démontrer, par l'expérience, certaines lois auxquelles ils avaient été amenés par des idées préconçues sur la constitution des fluides élastiques. Ils se sont moins appliqués à déterminer les valeurs numériques des capacités calorifiques des différents gaz par rapport à celle de l'eau liquide généralement admise comme unité, qu'à vérifier certaines relations très-simples qu'ils supposaient devoir exister entre elles. Les conclusions qu'ils ont tirées de leurs recherches sont généralement erronées.

Le travail de Delaroche et Bérard, qui fut couronné en

1813 par l'Académie, est encore aujourd'hui le plus complet de ceux qui ont été publiés sur cette matière, et c'est celui dont les résultats s'éloignent le moins de la vérité. Cette supériorité tient moins aux soins extrêmes que ces habiles expérimentateurs ont apportés dans leurs expériences, qu'à la nature de la méthode expérimentale qu'ils ont suivie. Delaroche et Bérard ont cherché, en effet, à déterminer directement la quantité de chaleur qu'une masse connue de gaz abandonne en se refroidissant d'un nombre déterminé de degrés; tandis que la plupart des autres physiciens, rebutés peut-être par la difficulté de réaliser pratiquement les conditions exigées par la méthode directe, ont eu recours à des méthodes détournées, dans lesquelles l'élément cherché n'exerçait souvent qu'une influence très-faible, dissimulée par des causes perturbatrices dont ils ne soupçonnaient pas l'existence.

Nos connaissances sur la constitution physique des fluides élastiques sont encore si peu avancées, que c'est une grande imprudence d'avoir recours à des méthodes détournées, quelque ingénieuses qu'elles soient, pour déduire la capacité calorifique de l'observation de phénomènes complexes. Dans l'établissement des données fondamentales de la physique, on ne doit avoir recours, autant que possible, qu'à des méthodes directes. Il faut que le procédé adopté soit, pour ainsi dire, la *réalisation matérielle* de la définition de l'élément que l'on cherche. Mais cette réalisation matérielle, dans des conditions offrant toute garantie d'exactitude, présente souvent de grandes difficultés. C'est à vaincre ces difficultés que l'expérimentateur doit appliquer ses efforts, plutôt qu'à chercher, par des considérations théori-

ques, à faire dépendre la connaissance de l'élément cherché de l'observation plus facile de phénomènes complexes. Dans ce dernier cas, il donnera souvent la mesure de sa sagacité; mais, dans des phénomènes aussi obscurs que le sont encore aujourd'hui les phénomènes calorifiques, il sera bien rare que les considérations théoriques sur lesquelles il se sera basé soient admises sans contestation, et ne soient plus ou moins modifiées par des découvertes ultérieures. Les résultats numériques auxquels il sera parvenu ne seront généralement admis dans la science que lorsqu'ils auront été confirmés par des déterminations directes qui ne reposent sur aucun postulatum. Les faits consignés dans ce mémoire et dans les suivants fourniront bien des preuves à l'appui de la proposition que je viens d'énoncer.

Mes premières expériences sur la chaleur spécifique des gaz datent de quinze ans, et je les ai annoncées à cette époque dans les mémoires que j'ai publiés sur la capacité calorifique des corps solides et liquides (1). Mais ces recherches m'ont présenté tant de difficultés, non-seulement sous le rapport de l'expérimentation, mais encore au point de vue théorique, que je ne me suis décidé à les publier qu'après avoir employé des méthodes variées, et fait une étude complète des phénomènes calorifiques qui se passent pendant le mouvement des gaz et dans leurs changements de volume. J'ai pu apprécier ainsi les diverses circonstances qui influent sur la capacité calorifique des gaz, et vérifier l'exac-

---

(1) *Annales de chimie et de physique*, 2e série, tome LXXIII; 3e série, tomes I et IX

titude de mes méthodes de correction, en forçant les actions perturbatrices dans des sens opposés. Cette remarque explique le retard que j'ai apporté à la publication d'un travail dont la plupart des expériences sont terminées depuis plusieurs années.

Avant de commencer l'exposé de mes recherches, il me paraît indispensable de donner un historique assez complet des travaux faits par mes devanciers. L'exposition des méthodes qu'ils ont suivies, la discussion de ces méthodes et celle des résultats obtenus, feront comprendre plus facilement au lecteur les difficultés spéciales attachées à ce genre de recherches, et lui permettront d'apprécier l'efficacité des moyens que j'ai employés pour les surmonter.

HISTORIQUE.

Crawford est le premier physicien qui ait cherché à déterminer la chaleur spécifique des gaz; il appliqua à cette recherche la méthode des mélanges, dont il était l'inventeur. Il se servait de deux vases de laiton mince, parfaitement semblables pour la grandeur, le poids et la forme. Il remplissait l'un de ces vases du gaz qu'il voulait examiner, et faisait le vide dans l'autre. Il les amenait alors tous deux à la température de l'eau bouillante, et les plongeait subitement dans d'autres vases cylindriques ouverts, contenant une petite

quantité d'eau froide, suffisante pour les recouvrir. Il retranchait le réchauffement de cette eau opéré par le vase vide, de celui que produisait le vase plein du gaz, et il admettait que le reste mesurait l'effet produit par le refroidissement du gaz; d'où il concluait sa chaleur spécifique. Mais il est facile de voir que le poids du gaz ne formant jamais qu'une fraction très-petite du poids de son enveloppe qui était soumise aux mêmes changements de température, l'effet thermique produit par le gaz n'était qu'une très-petite fraction de celui qui était opéré par son enveloppe, et qu'il n'était pas susceptible d'une évaluation précise, puisqu'il supportait toutes les erreurs du procédé expérimental. Aussi les résultats de Crawford sont-ils très-erronés; car il trouve que la chaleur spécifique de l'air est presque le double de celle de l'eau, tandis qu'en réalité elle en est à peine le quart.

Peu de temps après, Lavoisier et Laplace firent, à l'aide de leur calorimètre à glace, quelques déterminations de la chaleur spécifique de l'air atmosphérique et de celle de l'oxygène (*Mémoires de chimie de Lavoisier*, t. I, p. 134). Ils trouvèrent que la capacité de l'eau étant représentée par 1,00, celle de l'air atmosphérique est 0,33 et celle de l'oxygène 0,65. Ces résultats s'éloignent beaucoup moins de la vérité que ceux de Crawford. Lavoisier et Laplace ne les donnent d'ailleurs que comme approchés; ils avaient bien reconnu que leur procédé, qui donnait des résultats exacts pour des corps possédant une grande capacité calorifique sous un petit volume, s'appliquait difficilement aux fluides élastiques, qui ont, au contraire, une capacité extrêmement petite par rapport à leur volume, et qu'il était d'ailleurs impossible de connaître exac-

tement la température avec laquelle le gaz entrait dans la partie calorimétrique de leur appareil.

L'uniformité de la compressibilité des gaz, reconnue par Boyle et Mariotte; l'égalité de leur dilatation, annoncée par Gay-Lussac, portèrent plusieurs physiciens à admettre que leur capacité calorifique devait aussi être la même, et ils imaginèrent des procédés plus ou moins ingénieux pour démontrer l'exactitude de cette proposition. Parmi ces procédés il convient de citer celui de Leslie, bien que le principe en soit complétement inexact.

Supposons un réservoir au centre duquel se trouve un thermomètre très-sensible. On fait un vide partiel dans ce réservoir, puis on laisse rentrer un gaz dans sa cavité. Le gaz primitif sera comprimé et dégagera de la chaleur; mais le gaz entrant absorbera une partie de cette chaleur, et cette partie sera d'autant plus considérable que la capacité calorifique du gaz entrant sera plus grande. Le mélange gazeux aura donc une température moyenne entre celle du gaz entrant et celle que le gaz primitif eût prise s'il n'avait pas eu à céder une partie de la chaleur dégagée. Cette température moyenne sera donc d'autant plus basse, toutes choses égales d'ailleurs, que la capacité calorifique du gaz entrant sera plus considérable. Leslie n'étendit ses expériences qu'à l'hydrogène et à l'air atmosphérique, et il en conclut que ces deux gaz avaient la même chaleur spécifique sous des volumes égaux.

Gay-Lussac fit voir bientôt ce qu'il y avait d'inexact dans le principe de Leslie (*Mémoires de la Société d'Arcueil,* t. I, p. 180). La chaleur dégagée par compression dans l'expérience de Leslie ne provenait pas seulement de la diminution de volume que subissait le gaz primitivement contenu dans

le réservoir, mais encore de celle qui était abandonnée par les premières portions du gaz entrant, qui se trouvaient comprimées, à leur tour, par celles qui entraient postérieurement. Gay-Lussac fit un grand nombre d'expériences par un procédé analogue à celui de Leslie, mais dans lequel il pensait avoir évité toutes les objections qu'on pouvait élever contre ce dernier. Gay-Lussac se servait de deux ballons, de 12 litres de capacité, aussi semblables que possible, et communiquant entre eux par un ajutage à robinets. Il faisait le vide dans l'un, et remplissait successivement l'autre de différents gaz desséchés. Un thermomètre à alcool, très-sensible, se trouvait au centre de chacun de ces ballons. Lorsque les deux ballons étaient en équilibre parfait de température, il ouvrait la communication, et le gaz du ballon plein se précipitait dans le ballon vide. Par un artifice ingénieux, mais qu'il serait trop long de décrire ici, il rendait la vitesse du courant gazeux exactement la même pour tous les gaz. Le thermomètre du premier ballon s'abaissait, et celui du second ballon s'élevait d'une quantité égale; mais cette quantité était différente selon la nature du gaz et suivant les changements que subissait sa densité.

Gay-Lussac crut pouvoir déduire de ses expériences les conséquences suivantes :

1° Lorsqu'un espace vide vient à être occupé par un gaz, le calorique qui se dégage n'est point dû à la petite quantité d'air que l'on peut supposer y être resté, mais bien à la chaleur que dégagent les premières parties de gaz entrées lorsqu'elles sont comprimées par celles qui entrent après.

2° Si l'on fait communiquer deux espaces, dont l'un soit vide et l'autre plein d'un gaz, les variations thermométriques

inverses qui ont lieu dans chaque espace sont égales entre elles.

3° Pour le même gaz, ces variations thermométriques sont proportionnelles aux changements de densité qu'il éprouve.

4° Ces variations de température ne sont pas les mêmes pour tous les gaz; elles sont d'autant plus grandes que leurs pesanteurs spécifiques sont plus petites.

5° Les capacités d'un même gaz pour le calorique diminuent, sous le même volume, avec sa densité.

6° Les capacités des gaz pour le calorique, sous des volumes égaux, sont d'autant plus grandes que leurs pesanteurs spécifiques sont plus petites.

Les expériences contenues dans ce mémoire montreront que la plupart de ces lois sont inexactes. Mais, en nous bornant pour le moment à l'examen critique de la méthode expérimentale, il nous sera facile de faire voir combien elle est incertaine et sujette à erreur.

Ainsi, d'abord, les variations de température que les gaz subissent dans les deux ballons ne dépendent pas seulement de leur capacité calorifique, mais encore de la quantité de chaleur qu'ils absorbent ou abandonnent quand on leur fait subir des changements identiques de densité. Or, rien ne démontre *à priori* que ces quantités de chaleur absorbées ou dégagées soient proportionnelles aux capacités calorifiques. D'un autre côté, bien que l'écoulement du gaz n'exigeât que 11 secondes, les variations de température indiquées par les thermomètres à alcool étaient loin d'indiquer les variations que subissaient les gaz eux-mêmes, parce que ces thermomètres et l'enveloppe du ballon enlevaient la plus grande partie de la chaleur produite. Cela résulte des expériences

mêmes de Gay-Lussac; car ce physicien, ayant remplacé un thermomètre à alcool par un thermomètre à air très-sensible, observa une variation de température de 5°, au lieu d'une variation de 0°,61 qu'indiquait son thermomètre à alcool dans les mêmes circonstances. Or, si les indications du thermomètre sont si variables avec sa sensibilité, il n'est pas douteux que, pour des quantités égales de chaleur dégagées, elles doivent dépendre, dans de grandes proportions, de la facilité, plus ou moins grande, avec laquelle les différents gaz communiquent leur excès de chaleur aux corps ambiants, c'est-à-dire de leur conductibilité et de la mobilité très-variable de leurs particules.

Gay-Lussac n'accordait que peu de confiance aux résultats qu'il avait énoncés; aussi revint-il peu de temps après sur le même sujet, et il publia dans les *Annales de chimie*, t. LXXXI, p. 98, un mémoire dans lequel il décrit un procédé pour comparer les capacités calorifiques des fluides élastiques qu lui paraissait ne rien laisser à désirer, et entièrement différent de ceux qui avaient été proposés jusque-là. Ce procédé consiste à déterminer la température que prend un mélange de deux gaz, à chacun desquels on a communiqué à l'avance une température déterminée, l'un de ces gaz étant toujours l'air atmosphérique qui servait de terme de comparaison.

Au moyen d'un appareil convenable, les deux gaz arrivent constamment au point de leur réunion en quantités égales en volume, et la somme de leurs températures par rapport à celle de l'air ambiant est 0. Pour remplir ces diverses conditions, Gay-Lussac emploie deux gazomètres de 8 litres environ de capacité, communiquant tous deux, d'une part,

avec le même réservoir d'eau qui y verse dans un temps donné des quantités égales de liquide, et communiquant de l'autre, l'un avec une caisse de fer-blanc où se trouve un mélange frigorifique, et l'autre avec une seconde caisse semblable, mais contenant de l'eau chaude, dont la température est autant au-dessus de celle de l'air ambiant que celle du mélange frigorifique est au-dessous. Les deux gaz, après avoir traversé ces deux boîtes dans de petits serpentins, se rendent dans un tube de verre placé à égale distance des deux boîtes, bien enveloppé d'édredon, et dans lequel est un thermomètre à mercure, très-sensible. Par ce procédé, chaque gaz arrive, à la vérité, au lieu du mélange avec sa température un peu altérée; mais, selon Gay-Lussac, ces altérations seront égales et de signes contraires pour les deux gaz, de sorte que leurs effets se compenseront.

Le tableau suivant renferme les résultats numériques des expériences de Gay-Lussac, dans lesquelles les nombres inscrits représentent les différences de température par rapport à l'air ambiant.

1° Gaz hydrogène......	+ 22°	La température du mélange par rapport à l'air ambiant est........ 0°.
Air atmosphérique...	— 22°	
2° Acide carbonique.....	— 24°	Mélange.................. + 0°,4.
Air atmosphérique...	+ 25°,5	
3° Gaz hydrogène.......	+ 23°	Mélange.................. + 0°,2.
Acide carbonique....	— 23°	
4° Air atmosphérique....	+ 22°	Mélange.................. + 0°,8.
Oxygène...........	— 21°	
5° Air atmosphérique....	— 21°	Mélange.................. + 0°,4.
Azote.............	+ 21°	

Ces expériences conduisent, de la manière la plus évidente

en apparence, à cette loi, énoncée par Gay-Lussac : *Les gaz précédemment examinés, et probablement tous les fluides élastiques, ont, sous le même volume et des pressions semblables, la même capacité pour le calorique.*

Néanmoins, très-peu de temps après, Gay-Lussac revint sur le même sujet (*Annales de chimie*, t. LXXXI, p. 106). Il reconnut que ses premières expériences étaient inexactes, parce qu'elles avaient été faites sur de trop petites proportions; il annonça que les gaz, au lieu d'avoir tous la même capacité pour le calorique, en ont chacun une très-différente.

Le moyen dont il se servit était le même que dans son précédent travail. Mais, au lieu de gazomètres d'une faible capacité, il en employa deux contenant chacun 80 litres : les thermomètres étaient aussi plus sensibles, et le reste de l'appareil mieux disposé que précédemment. Afin de faire parvenir la même quantité d'eau dans chaque gazomètre, et de déplacer ainsi, dans le même temps, exactement des volumes égaux des deux gaz, Gay-Lussac fit communiquer les deux gazomètres dans leur partie inférieure au moyen d'un tube horizontal. Comme ils avaient des diamètres égaux, et qu'ils étaient placés à la même hauteur, il arrivait que si l'un des gazomètres recevait plus d'eau que l'autre, l'excédant se partageait également entre eux, de sorte qu'ils se remplissaient exactement dans le même temps. Les expériences prirent alors une régularité qu'elles n'avaient pas montrée jusque-là.

Gay-Lussac chercha d'abord à constater si l'air conservait la même capacité à des températures différentes. Il en prit deux volumes parfaitement égaux, et il les exposa l'un à une

température de — 20°, l'autre à une température de + 52°; celle de l'air ambiant étant de + 16°. La moyenne de trois expériences a donné pour résultat que la capacité de l'air froid est à celle de l'air chaud, *sous le même poids*, dans le rapport de 1 à 1,206.

En substituant l'hydrogène à l'air dans l'un des gazomètres, il trouva que, pour des volumes égaux à la même température, la capacité de l'air refroidi à — 20° est à celle de l'hydrogène échauffé à + 52° dans le rapport de 1,000 à 0,907 ; mais lorsque c'est l'air qui est échauffé et l'hydrogène refroidi, le rapport est alors de 1 à 0,752.

Il trouva de même que lorsque l'air est refroidi à —20°, sa capacité est à celle de l'acide carbonique échauffé à + 52°, dans le rapport de 1 à 1,518; et seulement de 1 à 1,119, lorsque c'est l'air qui est échauffé à + 52°, et le gaz carbonique refroidi à — 20°.

Ces dernières expériences sont en opposition dans leurs résultats avec les précédentes, puisqu'elles conduisent à admettre que les divers gaz, au lieu d'avoir la même capacité pour la chaleur, en ont, au contraire, chacun une très-différente. De plus, Gay-Lussac en conclut que la capacité calorifique d'un même gaz croît rapidement avec sa température. Cela paraissait probable, d'après les idées qu'on se faisait alors sur la nature du calorique; car le volume d'un gaz augmentant considérablement avec sa température, il semblait que ses molécules ne pouvaient être maintenues à des distances constamment croissantes que par une accumulation également plus grande, et même plus rapidement croissante de calorique. Or, dans les expériences que j'ai faites sur ce sujet capital, bien qu'elles aient eu lieu entre des

limites de température beaucoup plus étendues que celles de Gay-Lussac, il m'a été impossible de constater la moindre variation dans la capacité calorifique de l'air.

Le résultat opposé obtenu par Gay-Lussac ne peut provenir que de la méthode suivie par cet illustre physicien. Mais le principe de cette méthode me paraît à l'abri de toute contestation; il faut donc chercher la cause d'erreur dans la manière dont l'expérience était exécutée. Or, Gay-Lussac admet comme évident que le gaz froid se trouvant au-dessous de la température de l'air ambiant d'une quantité précisément égale à celle dont le gaz chaud se trouve au-dessus, les deux courants gazeux doivent éprouver, pendant leur trajet depuis les serpentins dans lesquels ils prennent leur température constante jusqu'au tube dans lequel s'opère leur mélange, des variations contraires, mais parfaitement égales, de température; de sorte que la température du mélange est la même que celle qui aurait lieu si les courants gazeux n'avaient subi aucune variation calorifique pendant leur parcours. Cette proposition me paraît très-contestable. Dans toutes les expériences que j'ai eu occasion de faire sur le réchauffement et le refroidissement des corps dans l'air, j'ai observé constamment que la même formule fondée sur la loi de Newton ne pouvait pas s'appliquer, en conservant les mêmes valeurs aux constantes, au réchauffement et au refroidissement, même pour de petites différences de température. A plus forte raison cette circonstance se présentera-t-elle quand les différences de température par rapport au milieu ambiant seront très-considérables, comme dans les expériences de Gay-Lussac. Le gaz froid était généralement à 35° au-dessous de l'air ambiant, il se déposait donc néces-

sairement de la vapeur d'eau atmosphérique, à l'état de givre, sur la tubulure qui amenait le courant froid. Cette circonstance faisait naître une cause puissante de réchauffement sur ce dernier courant, tandis qu'il n'existait pas de cause refroidissante analogue sur le courant chaud.

D'autre part, le thermomètre destiné à indiquer la température du mélange gazeux étant soumis simultanément au rayonnement des parois du tube qui conduit ce mélange, ne peut indiquer à peu près la température du courant gazeux, que si celui-ci est extrêmement rapide : car, si la paroi intérieure du tube tend à se mettre en équilibre de température avec le courant gazeux, la paroi extérieure tend à se mettre en équilibre avec l'air ambiant. Or, l'action de l'air ambiant sera souvent prépondérante sur le tube, si le courant gazeux intérieur est faible. On peut conclure ce fait, des expériences que j'ai citées dans mes études sur l'hygrométrie (*Annales de chimie et de physique*, 3ᵉ série, t. XV, p. 210 et suivantes), où j'ai montré qu'il faut un courant gazeux très-rapide pour produire, sur les deux thermomètres sec et mouillé d'un psychromètre renfermé dans un large tube, une différence de température égale à celle que ces deux thermomètres indiquent à l'air libre.

A l'époque de ces dernières recherches de Gay-Lussac, Delaroche et Bérard s'occupaient du grand travail qui leur mérita en 1813 le prix proposé par l'Académie des sciences. Ils eurent recours à un procédé direct, fondé sur la méthode des mélanges.

A l'aide d'un appareil convenable, ils produisaient un courant gazeux d'une vitesse uniforme et constante pour tous les gaz. Ce courant s'échauffait à 100° en traversant un long

tube dont les parois extérieures étaient enveloppées de vapeur d'eau bouillante, puis passait par un serpentin maintenu dans un calorimètre chargé constamment de la même quantité d'eau, à laquelle le gaz abandonnait tout son excès de chaleur. Le calorimètre se réchauffait, et sa température s'élevait successivement jusqu'au point où le calorimètre perdait, dans chaque instant, par son rayonnement et par le contact de l'air ambiant, une quantité de chaleur égale à celle qu'il recevait dans le même temps du courant gazeux. Cette température devenait alors stationnaire. Or, la quantité de chaleur que perd, dans des intervalles de temps égaux, le calorimètre qui se refroidit dans un espace dont la température est t, est proportionnelle, d'après la loi de Newton, à l'excès θ de sa température sur celle du milieu ambiant. D'un autre côté, la quantité de chaleur que le courant gazeux communique dans le même temps au calorimètre est proportionnelle à la capacité calorifique c du gaz, et à la différence $T - (t + \theta)$ de la température T du gaz à l'entrée et de celle $t + \theta$ du gaz à la sortie. On a donc, en désignant par K un coefficient constant,

$$K\theta = c\,(T - t - \theta).$$

Pour un second gaz qui traverserait le calorimètre avec la même vitesse, on aurait

$$K\theta' = c'(T - t' - \theta');$$

d'où

$$\frac{c'}{c} = \frac{\theta'}{\theta} \cdot \frac{T - t - \theta}{T - t' - \theta'}.$$

Ainsi, pour obtenir les valeurs relatives des chaleurs spécifiques des divers gaz, il suffira d'observer les excès de tem-

pérature stationnaire que prendra le calorimètre lorsqu'il sera traversé, successivement, par les différents gaz animés de vitesses constantes et ayant exactement la même température initiale.

Pour obtenir leur courant de gaz régulier, Delaroche et Bérard se servaient d'un gazomètre dont je vais indiquer le principe.

Supposons deux grands ballons de verre A, A′, de 40 litres de capacité, dans chacun desquels se trouve une vessie humide V, V′. Ces deux vessies communiquent l'une avec l'autre par un tube fixé à leur col. Les ballons A, A′ communiquent chacun avec un vase cylindrique B, B′, qui peut recevoir un courant uniforme d'eau, fourni par un appareil à écoulement constant de Mariotte. Des robinets convenablement disposés permettent de faire arriver l'eau, soit dans le vase B pendant que le vase B′ communique avec l'atmosphère, soit dans le vase B′ tandis que le vase B communique avec l'air extérieur.

Si la vessie V est pleine de gaz et la vessie V′ vide, on pourra faire passer le gaz, avec une vitesse constante, de la première vessie dans la seconde. Il suffira, pour cela, d'amener le courant uniforme d'eau dans le vase B; l'air qui en sera chassé passera dans le ballon A, pressera la vessie V, et forcera le gaz qui y est contenu de se rendre dans la vessie V′. La vessie V′, en se gonflant, fera passer l'air du ballon A′ dans le vase B′, et de là dans l'atmosphère. Lorsque le gaz sera passé de la vessie V dans la vessie V′, on pourra lui faire faire le chemin inverse, en amenant le courant uniforme d'eau dans le vase B′, et faisant communiquer le vase B avec l'air extérieur. Ces alternatives pourront être reproduites un

aussi grand nombre de fois que l'on voudra ; et si l'appareil est convenablement réglé dans toutes ses parties, on maintiendra le courant gazeux uniforme pendant un temps indéfini.

Le tube qui joint les deux vessies comprend, dans son parcours, le tube dans lequel le gaz s'échauffe à 100° ainsi que le serpentin du calorimètre. Une disposition très-simple, fondée sur l'emploi de plusieurs robinets que l'on manœuvre simultanément, permet de maintenir, constamment, au courant gazeux le même sens de mouvement dans le tube où il s'échauffe et dans le serpentin du calorimètre.

Cette disposition présente plusieurs inconvénients graves, que nous allons signaler :

Les gaz sur lesquels on opère ne sont pas secs, mais, au contraire, toujours saturés d'humidité à la température ambiante. Il faut donc corriger, dans chaque expérience, la capacité calorifique trouvée pour le gaz, de la différence entre la capacité de la vapeur aqueuse et celle d'un volume égal de gaz. Si l'on néglige cette correction, on commet une erreur, qui n'est cependant pas considérable, parce que la quantité de vapeur mêlée au gaz est toujours fort petite. D'ailleurs il n'est pas à craindre que de l'eau se dépose dans le serpentin du calorimètre, parce que la température stationnaire de celui-ci est toujours très-supérieure à celle à laquelle le gaz est saturé.

On sait aujourd'hui que deux gaz, qui ne sont séparés que par une membrane humide, se mélangent promptement par voie d'endosmose, et, au bout d'un temps, souvent assez court, leurs forces élastiques primitives se trouvent notablement modifiées. Les gaz renfermés dans les vessies doivent

donc se mélanger promptement avec l'air ambiant, et cette altération de leur pureté est beaucoup plus rapide pour les uns que pour les autres.

Nous avons dit que le gaz, avant d'arriver au calorimètre, traversait un tube droit dont les parois sont maintenues à 100° par la vapeur de l'eau bouillante. Mais, comme ce tube n'a que 1 mètre de longueur, et qu'il existe d'ailleurs, nécessairement, entre le point où ce tube sort du manchon parcouru par la vapeur d'eau, et l'orifice du calorimètre, une petite partie de tube exposée à l'air ambiant, il est à craindre que le gaz ne possède pas 100° à son entrée dans le serpentin du calorimètre. Delaroche et Bérard ont cherché à déterminer sa véritable température par des expériences préliminaires. A cet effet, ils ont remplacé leur calorimètre par un tube dans l'axe duquel ils disposaient un thermomètre dont le réservoir occupait précisément la même place que l'orifice du serpentin dans les expériences véritables. Ce thermomètre a montré, dans diverses expériences, des températures comprises entre 92,6 et 95,6. Mais Delaroche et Bérard font observer que la température véritable du courant gazeux doit être, nécessairement, supérieure à celle du thermomètre, parce que cet instrument est influencé par le rayonnement de la paroi du tube maintenue à une température plus basse par le contact de l'air ambiant. Ils concluent qu'en admettant que la température du gaz, à l'orifice du tube, est égale à la moyenne entre celle de l'eau bouillante et celle que le thermomètre a indiquée dans les expériences préliminaires, on ne peut pas s'éloigner beaucoup de la vérité. Cette évaluation est très-arbitraire; d'ailleurs, les différents gaz ayant des pouvoirs conducteurs

inégaux, perdent, dans le même temps, des quantités de chaleur fort différentes, en passant par le même circuit maintenu dans des conditions identiques.

L'eau du calorimètre n'était pas agitée dans les expériences de Delaroche et Bérard; et, bien que le réservoir du thermomètre occupât toute la hauteur de la colonne d'eau, la température stationnaire qu'il indiquait pouvait être très-sensiblement différente de la température moyenne possédée par l'eau. Cette circonstance se présente nécessairement à un haut degré, comme je m'en suis assuré par des expériences directes, dans un vase où les mouvements de l'eau sont gênés par le serpentin qui y est contenu, et où la source calorifique agit principalement en un seul point, à l'orifice du serpentin; tandis que le refroidissement a lieu sur tout le pourtour du vase.

Bien que la communication entre le tube où le gaz s'échauffait et l'orifice du serpentin eût lieu par l'intermédiaire d'une petite tubulure de verre, mauvais conducteur de la chaleur, et n'ayant que 2 centimètres de longueur, on n'évitait pas qu'une quantité notable de chaleur ne passât, par conductibilité directe, du manchon chauffé par la vapeur au calorimètre. Delaroche et Bérard ont cherché à déterminer cette quantité dans des expériences préliminaires. Ils ont trouvé que cette seule cause de réchauffement maintenait l'eau du calorimètre à une température stationnaire dépassant de 3°,11 la température de l'air ambiant; et ils admettent, d'après des considérations assez contestables, que le réchauffement produit par cette cause était seulement de 2°,5 dans le cas où le calorimètre s'échauffait, en outre, par l'effet du courant de gaz chaud.

Pour vérifier les résultats obtenus par leur procédé des excès de température stationnaire, Delaroche et Bérard firent, à l'aide du même appareil, de nouvelles expériences d'après un principe un peu différent. Au lieu d'attendre que la température du calorimètre fût devenue stationnaire sous l'influence du courant gazeux chaud et de sa déperdition propre de chaleur par le contact de l'air ambiant, ils déterminaient la quantité de gaz qui traversait le serpentin, pendant que cette température s'élevait d'un certain nombre de degrés, à partir d'un terme donné, ainsi que le temps nécessaire pour ce réchauffement. Ils se fondaient sur ce principe que, toutes choses égales d'ailleurs, la chaleur spécifique doit être en raison inverse de la quantité de gaz qui traverse le calorimètre pendant que la température s'élève d'une même quantité. Pour tenir compte de la chaleur que le calorimètre perd ou gagne pendant la durée de l'expérience, Delaroche et Bérard se fondaient sur le principe de Rumford. Après avoir abaissé la température de leur calorimètre de 5 à 6° au-dessous de l'air ambiant, ils faisaient circuler le courant de gaz chaud; le calorimètre prenait ainsi une marche régulière d'échauffement avant d'arriver au commencement de l'expérience. Lorsqu'il était parvenu à un terme plus bas de 2° seulement que la température de l'air, on commençait à noter le nombre de litres qui étaient employés pour élever sa température jusqu'à 2° au-dessus de cette même température. On admettait que la perte de chaleur faite par le calorimètre pendant la seconde période, sous l'influence des causes extérieures, était compensée par le gain qu'il avait fait dans la première. De plus, puisque le gaz sortait toujours du calorimètre en équilibre de température avec lui, et que la température

de ce calorimètre était, pendant la première moitié de l'expérience, au-dessous de l'air ambiant d'une quantité égale à celle dont il se trouvait au-dessus pendant la seconde, on pouvait admettre que, pendant toute la durée de l'expérience, la température du gaz sortant était égale à celle de l'air ambiant. Le résultat obtenu était d'ailleurs corrigé de la quantité de chaleur que le tube amenant le gaz chaud apportait au calorimètre par conductibilité directe, et qui avait été déterminée par une expérience préliminaire.

Voici, d'ailleurs, les résultats numériques que Delaroche et Bérard ont obtenus par ces deux procédés :

	1er PROCÉDÉ.		2e PROCÉDÉ.	
	en volume.	en poids.	en volume.	en poids.
Chaleur spécifique de l'air atmosphérique.	1,0000,	1,0000,	1,0000,	1,0000,
« de l'hydrogène......	0,9033,	12,3401,	0,893,	0,9033,
« de l'acide carbonique.	1,2583,	0,8280,	1,311,	1,2593,
« de l'oxygène........	0,9765,	0,8848,	0,974,	0,9765,
« du protoxyde d'azote.	1,3503,	0,8878,	1,315,	1,3503,
« du gaz oléfiant......	1,5530,	1,5763,	1,680,	1,5530,
« de l'oxyde de carbone.	1,0340,	1,0805,	0,983,	1,0340.

Ces nombres expriment seulement les chaleurs spécifiques de divers gaz par rapport à celle de l'air prise pour unité. Pour avoir ces capacités calorifiques par rapport à celle de l'eau, que l'on admet comme unité pour les corps solides et liquides, il suffisait d'avoir la valeur de cette dernière capacité pour l'un quelconque de ces gaz. C'est ce que Delaroche et Bérard ont cherché à faire pour l'air atmosphérique. Ils ont employé pour cela plusieurs moyens.

Le premier consiste à faire passer un courant d'eau par le tube chauffé à 100°, puis par le calorimètre, et à régler la

vitesse de ce courant de manière à amener le calorimètre à une température stationnaire peu différente de celle qu'il prenait lorsqu'il était traversé par des courants gazeux. On comparait le poids de l'eau qui traversait ainsi l'appareil au poids de l'air atmosphérique qu'il fallait faire passer, dans le même temps, pour obtenir le même excès de température stationnaire, et l'on en concluait la chaleur spécifique de l'air par rapport à l'eau.

La difficulté principale de cette manière d'opérer consiste à déterminer exactement la température moyenne de l'eau au moment de son entrée dans le calorimètre. Le procédé que Delaroche et Bérard ont employé pour cela, et qu'il serait trop long de décrire ici, admet implicitement que la température est la même dans tous les points d'une section transversale du filet aqueux. Or, cette supposition peut être très-éloignée de la vérité pour un courant d'eau très-lent (écoulement de 38 grammes en 10 minutes); les particules qui descendent le long des parois du tube sont alors nécessairement à une température plus basse que celles qui suivent l'axe.

Le second procédé consiste à déterminer, par le calcul, la quantité de chaleur que le calorimètre perd en 10 minutes dans le milieu ambiant, lorsqu'il est parvenu à sa température stationnaire sous l'influence du courant gazeux chaud. Cette quantité est nécessairement égale à celle que lui communique, dans ce même temps, le poids de gaz chaud qui le traverse. La quantité de chaleur perdue par le calorimètre, pour un excès donné de température, était d'ailleurs déterminée par des expériences directes.

Enfin, la troisième méthode employée par Delaroche et Bé-

rard consiste à déduire la capacité calorifique de l'air par rapport à l'eau, des expériences qu'ils ont faites en s'appuyant sur le principe de Rumford, c'est-à-dire en notant le poids du gaz qui doit traverser le calorimètre dont la valeur calorifique est connue, pour élever sa température, depuis 2° au-dessous de la température ambiante jusqu'à 2° au-dessus. Comme on admet que, dans ce cas, le calorimètre ne gagne ni ne perd de chaleur par le milieu ambiant, il est clair que cette seule observation donne les éléments nécessaires pour connaître la chaleur spécifique de l'air par rapport à l'eau. J'ai déjà insisté plus haut sur les causes d'incertitude qui sont inhérentes à ces procédés.

Quoi qu'il en soit, Delaroche et Bérard concluent de ces expériences, pour la chaleur spécifique de l'air atmosphérique par rapport à l'eau :

par la première méthode........ ...	0,2498,
par la seconde....................	0,2813,
par la troisième..................	0,2697,
Moyenne.........	0,2669.

Mais il est évident qu'une moyenne déduite de nombres aussi divergents ne peut être considérée que comme une approximation.

Delaroche et Bérard ont cherché, en outre, à déterminer la relation qui existe entre les chaleurs spécifiques d'un même gaz soumis à des pressions différentes, ou, ce qui revient au même, ayant différentes densités. A cet effet, ils firent circuler dans leur calorimètre un courant d'un même gaz, tantôt comprimé artificiellement, tantôt soumis à la simple pression de l'atmosphère ; et ils déterminèrent, dans

les deux cas, le terme où la température de leur calorimètre devenait stationnaire. Ils ne firent ces expériences que sur l'air atmosphérique, en faisant varier la pression du gaz de $0^m,7405$ à $1^m,0058$. Cette variation de pression était trop faible pour qu'on pût en conclure la loi générale du phénomène; mais la disposition de l'appareil ne permettait pas d'aller plus loin. Ils conclurent de leurs expériences que la chaleur spécifique de volumes égaux d'un même gaz est d'autant plus grande que la densité du gaz est elle-même plus considérable; mais que le rapport des chaleurs spécifiques n'est pas le même que celui des densités, car ce dernier étant de $\frac{1}{1,3583}$, le premier a été trouvé de $\frac{1}{1,2396}$.

Enfin, Delaroche et Bérard ont essayé de déterminer la chaleur spécifique de la vapeur aqueuse en cherchant, par des expériences comparatives, à quel terme la température de leur calorimètre était maintenue stationnaire, d'abord par un courant d'air saturé d'humidité à une température déterminée, et en second lieu par le même courant desséché. Mais, pour que cette expérience puisse donner des résultats concluants, il faut que la température de saturation de l'air soit très-élevée, sans quoi la quantité de vapeur contenue serait très-faible. De plus, la température stationnaire à laquelle le calorimètre s'arrête doit toujours être supérieure à la saturation, autrement l'expérience serait troublée par l'eau qui se condenserait dans le serpentin. Or, la température stationnaire du calorimètre sera d'autant plus élevée, toutes choses égales d'ailleurs, que le milieu ambiant sera plus chaud. Delaroche et Bérard n'ayant pu donner à la chambre dans laquelle ils opéraient une température supérieure à 30°,

le calorimètre est devenu stationnaire à 41°,3, et la température à laquelle l'air avait été préalablement saturé ne pouvait être supérieure à 40°. Mais alors l'air ne renfermait que $\frac{1}{25}$ de son volume de vapeur, et il est évident que, dans de telles conditions, on ne peut pas espérer obtenir une valeur, même approchée, de la capacité calorifique de la vapeur aqueuse, puisque celle-ci ne forme qu'une fraction très-petite du résultat total donné par l'expérience, et qu'elle supporte d'ailleurs la somme des erreurs accidentelles des deux expériences comparatives qui servent à la déterminer. Aussi, Delaroche et Bérard ont-ils trouvé une valeur beaucoup trop considérable. La chaleur spécifique de l'air étant 1,0000, celle de la vapeur aqueuse serait, selon ces physiciens, en volume 1,96, et en poids 3,136; tandis que, en réalité, la capacité calorifique de la vapeur d'eau n'est environ que le double de celle de l'air pour le même poids.

J'ai cru nécessaire d'insister longuement sur les expériences de Delaroche et Bérard, d'abord parce que ce sont celles qui, jusqu'ici, ont inspiré, à juste titre, le plus de confiance aux physiciens, et ensuite parce que les méthodes auxquelles je me suis arrêté dans mes propres recherches présentant de l'analogie avec les leurs, il sera plus facile au lecteur de juger de l'efficacité des procédés à l'aide desquels j'ai cherché à éluder ou à corriger les causes d'erreur que j'ai signalées.

M. Haycraft a publié en 1823, dans les Transactions philosophiques d'Édimburgh, un mémoire sur la chaleur spécifique des gaz, dont une traduction française a été imprimée dans les *Annales de chimie et de physique*, 2e série, t. XXVI, page 298). Dans ce mémoire, M. Haycraft, après avoir in-

sisté sur les causes d'erreur qu'il reconnaît dans les expériences de Delaroche et Bérard, décrit un appareil à l'aide duquel il a cherché à les éviter, et qui présente en effet, sous beaucoup de rapports, de grands avantages sur celui de ces derniers physiciens.

L'appareil de M. Haycraft se compose de deux pompes à double effet parfaitement semblables, et placées immédiatement l'une à côté de l'autre. Les tiges des pistons sont mues par le même axe horizontal, de sorte que les deux pistons parcourent toujours des chemins parfaitement égaux. A l'aide de soupapes convenablement disposées, les courants gazeux déterminés par le jeu simultané des deux pompes prennent toujours la même direction, malgré le mouvement alternativement inverse des pistons. L'une de ces pompes envoie constamment de l'air; la seconde envoie le gaz dont on veut comparer la capacité calorifique à celle de l'air; les deux courants gazeux sont d'ailleurs, nécessairement, égaux en volume. Les gaz traversent deux serpentins maintenus dans le même bain d'eau chaude, qui donne à tous deux une température identique, qu'on n'a d'ailleurs pas besoin de connaître; de là ils se rendent dans des serpentins contenus dans deux calorimètres parfaitement semblables, chargés de la même quantité d'eau à la même température, et disposés dans une même boîte maintenue à une température uniforme par un bain d'eau qui l'enveloppe de toutes parts. Ainsi, à l'origine, les deux calorimètres sont dans des conditions identiques, et, pendant toute l'expérience, ils seront soumis aux causes perturbatrices exercées par un milieu ambiant, parfaitement constant pour tous deux. Si les deux courants gazeux, parfaitement égaux en volume, qui les tra-

versent avec des températures initiales égales, ont la même capacité calorifique en volume, les deux calorimètres subiront des élévations simultanées de température parfaitement égales. S'il en est autrement, le calorimètre qui est traversé par le gaz ayant la plus grande capacité calorifique, prendra un accroissement plus rapide de température, et il sera facile de déduire les chaleurs spécifiques relatives des deux gaz, des températures simultanées indiquées par les thermomètres des deux calorimètres, après les avoir corrigées des perturbations exercées par le milieu ambiant.

Malheureusement, M. Haycraft ne nous a donné aucune indication précise sur les parties de l'appareil qui exercent, ainsi que nous l'avons vu plus haut, une grande influence sur l'exactitude des résultats, notamment sur la disposition des calorimètres et sur celle de l'appendice qui joint le serpentin du calorimètre avec celui du bain destiné à chauffer les gaz. Il est surprenant que, avec un appareil contre les principes duquel on ne peut élever aucune objection sérieuse, M. Haycraft soit arrivé à des résultats si contraires à la vérité; car la conclusion qu'il tire de son travail est que tous les gaz, tant simples que composés, ont la même capacité pour la chaleur. En outre, il trouve des différences considérables, et absolument inexplicables, entre la capacité calorifique d'un gaz sec et celle du même gaz chargé de vapeur, entre la capacité de l'air atmosphérique pur et celle de l'air qui a servi à la respiration.

MM. Delarive et Marcet se sont occupés, à plusieurs reprises, de la détermination de la chaleur spécifique des gaz. Dans un premier mémoire (*Annales de chimie et de physi-*

que, 2e série, tome XXXV, page 5), ils décrivent un procédé ingénieux qui, s'il était réellement applicable, aurait l'avantage de donner directement la capacité calorifique des gaz sous volume constant. Un petit ballon de verre, de 33 cent. cubes de capacité, et à parois très-minces, sert successivement de récipient aux divers gaz. Ce petit ballon est terminé par un tube étroit qui communique avec un petit manomètre à mercure, de sorte que l'ensemble constitue un thermomètre à gaz dont les températures sont indiquées par les variations de force élastique, tandis que le volume gazeux reste sensiblement constant. Le réservoir de ce thermomètre à gaz est maintenu au centre d'un grand ballon en cuivre de 18 centimètres de diamètre, dans lequel on maintient constamment un vide de 5 millim. Ce ballon ayant été tenu préalablement à une température inférieure à 20°, on le plonge subitement dans un grand bain d'eau maintenu à 30°, et on note exactement le temps que met le thermomètre, successivement rempli de divers gaz, pour passer de la température de 20° à celle de 25. MM. Delarive et Marcet admettent que, dans ces circonstances, l'enveloppe en verre du thermomètre, recevant constamment la même quantité de chaleur de l'enceinte, doit également, quand il est rempli de divers gaz, communiquer à ces gaz des quantités égales de chaleur; les températures que prendront ces gaz, dans le même temps, seront donc d'autant plus élevées que leur capacité calorifique sera moindre.

Mais, ainsi que Dulong l'a déjà fait remarquer (*Annales de chimie et de physique*, tome XLI, page 119), pour que ces inégalités de température fussent sensibles dans les expériences, il faudrait que la quantité de chaleur prise par le

gaz, dans l'appareil thermométrique total, fût une fraction notable de celle que prend l'enveloppe du réservoir qui le renferme. Or, il n'en est pas ainsi dans l'appareil de MM. Delarive et Marcet; le poids du gaz n'était guère que le $\frac{1}{120}$ de celui de l'enveloppe, et comme les capacités calorifiques, en poids, du verre et de l'air sont peu différentes, il est clair que les différences de capacité des gaz ne peuvent pas influer sensiblement sur la vitesse de réchauffement du thermomètre total. Celle-ci étant manifestée par l'augmentation de force élastique du gaz, variait bien plus suivant la facilité plus ou moins grande avec laquelle la masse totale du gaz se mettait en équilibre avec les parois du réservoir, c'est-à-dire avec la plus ou moins grande mobilité de ses particules.

Pour répondre à cette objection, MM. Delarive et Marcet firent une nouvelle série d'expériences (*Annales de chimie et de physique,* tome XLI, page 78) avec un réservoir à gaz de plus grandes dimensions, dans lequel la masse du gaz formait une fraction plus grande de celle de son enveloppe (savoir, $\frac{1}{55}$ au lieu de $\frac{1}{120}$). Mais cette fraction était encore très-petite, et les objections conservaient toute leur force.

Les vitesses de réchauffement de leur appareil thermométrique n'étant pas sensiblement influencées par la capacité calorifique des gaz, MM. Delarive et Marcet ont été naturellement amenés à conclure de leurs expériences, que, sous le même volume et sous la même pression, tous les gaz, tant simples que composés, ont la même chaleur spécifique. C'était une loi semblable à celle qui avait été énoncée par

Haykraft, avec cette différence que les expériences de ce dernier physicien se rapportent aux gaz considérés sous des pressions constantes, tandis que celles de MM. Delarive et Marcet concernent les gaz maintenus dans des volumes constants.

En remplissant leur appareil de gaz plus ou moins dilatés, MM. Delarive et Marcet ont constaté que la chaleur spécifique d'un même volume de gaz décroissait sensiblement avec sa densité.

Au reste, MM. Delarive et Marcet ont reconnu eux-mêmes, plus tard, que leur procédé était défectueux; car de nouvelles expériences qu'ils firent en 1835 (*Annales de chimie et de physique*, tome LXXV, page 113) sur un principe complétement différent, leur démontrèrent que les gaz composés n'ont pas tous la même chaleur spécifique sous des volumes égaux. L'appareil qu'ils employèrent pour ces nouvelles recherches se composait d'un très-petit vase en laiton traversé par un serpentin en cuivre. Ce petit vase, rempli d'essence de térébenthine, était disposé au centre d'une grosse sphère de cuivre, noircie intérieurement, et dans laquelle on faisait le vide. Un thermomètre très-sensible indiquait, à chaque instant, la température du liquide dont le petit vase était rempli. Les deux extrémités du serpentin communiquaient avec l'extérieur au moyen de deux tubes en verre qui traversaient, ainsi que la tige du thermomètre, la paroi supérieure de la sphère.

La manière d'opérer consistait à noter exactement le temps que le thermomètre du petit vase mettait à se refroidir d'un même nombre de degrés :

1° Quand le serpentin du petit vase n'est traversé par aucun gaz;

2° Lorsqu'il est traversé par un courant d'air atmosphérique;

3° Lorsqu'il est parcouru par un autre gaz que l'on veut comparer à l'air.

On notait également les volumes de gaz qui avaient passé pendant ces refroidissements égaux.

A l'aide de ces données, et par une formule qui leur avait été indiquée par Dulong, MM. Delarive et Marcet calculaient les capacités calorifiques des gaz par rapport à celle de l'air. Ils trouvèrent ainsi que l'azote, l'oxygène et l'hydrogène ont la même chaleur spécifique, sous le même volume et à pression constante, mais que des gaz composés, notamment l'acide carbonique et l'hydrogène bicarboné, en ont une très-différente. Ainsi, d'après ces physiciens, la chaleur spécifique de l'air étant 1,000, celle de l'acide carbonique serait 1,222, et celle de l'hydrogène bicarboné 1,531.

Ce dernier procédé de MM. Delarive et Marcet peut donner des résultats exacts, mais il a l'inconvénient de ne fournir que les capacités calorifiques relatives des gaz, et non leur chaleur spécifique par rapport à l'eau, qu'il est nécessaire de connaître dans beaucoup de cas.

Dulong se proposait de faire des expériences par une méthode à peu près semblable, ainsi que cela résulte d'une lettre qu'il écrivit à ce sujet aux deux physiciens de Genève, et que ceux-ci ont insérée dans leur mémoire. Ce célèbre physicien avait même fait construire un grand appareil destiné à ces nouvelles recherches, et qui fait aujourd'hui partie du cabinet de physique de la Sorbonne; mais la mort est venue l'enlever aux sciences, avant qu'il eût commencé ses expériences.

Afin de n'omettre aucun des procédés qui ont été proposés ou employés jusqu'à ce jour pour la détermination des capacités calorifiques des fluides élastiques, je dirai quelques mots des méthodes qui ont été employées par MM. Apjohn et Suerman, en se fondant sur le froid produit par l'évaporation de l'eau dans les divers gaz, ainsi que des expériences par lesquelles Dulong a cherché à les déterminer d'après le son fondamental que rend un tuyau d'orgue rempli par les différents gaz.

Gay-Lussac a publié dans les *Annales de chimie et de physique*, tome XXI, page 82, 2[e] série, un travail intéressant sur le froid produit par l'évaporation de l'eau dans un courant d'air sec, ou plus ou moins saturé d'humidité; et il a indiqué que l'on pouvait déduire de ce principe un moyen pour déterminer l'état hygrométrique de l'air, ainsi que la capacité des gaz pour la chaleur. M. August de Berlin réalisa plus tard la première application par son psychromètre. MM. Apjohn de Dublin et Suerman utilisèrent le principe de M. Gay-Lussac pour la détermination de la capacité calorifique des gaz.

Supposons deux thermomètres très-sensibles, placés dans un tube courbé en siphon; l'un de ces thermomètres est sec, le réservoir de l'autre est recouvert d'une batiste que l'on maintient constamment humide. On dirige à travers le tube en siphon un courant de gaz parfaitement desséché, qui passe d'abord sur le thermomètre sec, puis sur le thermomètre humide. Si l'on suppose le courant gazeux en équilibre de température avec le milieu ambiant, le thermomètre sec conservera sa température primitive qui est celle de ce milieu; la température du thermomètre humide s'abaissera, au con-

traire, par suite du froid produit par l'évaporation de l'eau, et se fixera au bout de quelque temps, si le courant gazeux conserve une vitesse constante.

Soit h la force élastique du courant gazeux sec, t sa température indiquée par le thermomètre sec, t' la température du thermomètre humide, f' la force élastique de la vapeur aqueuse à saturation correspondant à la température t', δ la densité de la vapeur d'eau par rapport à l'air, λ sa chaleur latente de vaporisation à la température t', enfin γ la capacité calorifique du gaz; on aura (*Annales de chimie et de physique*, 3e *série*, t. XV, p. 205) :

$$\gamma(h-f')(t-t')=f'\lambda\delta;\quad \text{d'où } \gamma=\frac{f'\lambda\delta}{(h-f')(t-t')}.$$

On peut donc déduire la chaleur spécifique du gaz de l'observation des températures t et t', les données numériques de la formule étant connues.

Mais remarquons que les principes théoriques sur lesquels cette formule est établie sont très-contestables, ainsi que je l'ai déjà démontré (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XV, p. 206 et suiv.); car la formule est indépendante de la vitesse du courant gazeux, tandis que l'expérience démontre que la différence $t-t'$ varie considérablement avec cette vitesse, et devient d'autant plus grande que celle-ci est plus considérable. De plus, la température du thermomètre mouillé est influencée par le rayonnement de la paroi du tube qui renferme ce thermomètre, et cette influence est variable, elle-même, avec la vitesse du courant de gaz, avec la mobilité plus ou moins grande de ses particules, et peut-être même avec sa nature chimique, qui peut favoriser plus ou

moins la volatilisation de l'eau. Ces causes d'erreur n'ont pas échappé à M. Suerman; il les a mises en évidence dans ses propres recherches, et il admet que les valeurs qu'il a obtenues pour les capacités calorifiques des gaz par rapport à l'eau sont nécessairement trop fortes, parce que toutes les causes d'erreur tendent à diminuer la différence $(t - t')$ qui entre en dénominateur dans la formule.

Voici, du reste, les nombres que ce physicien a déduits de ses expériences pour les chaleurs spécifiques des gaz par rapport à l'eau :

Air atmosphérique	0,3046,
Oxygène	0,2750,
Hydrogène	6,1892,
Azote	0,3135,
Oxyde de carbone	0,3123,
Protoxyde d'azote	0,2240,
Acide carbonique	0,2124.

Les chaleurs spécifiques de ces mêmes gaz, relativement à celle de l'air prise pour unité, sont, d'après MM. Suerman et Apjohn :

	SOUS VOLUMES ÉGAUX.		SOUS POIDS ÉGAUX.	
	Suerman.	Apjohn.	Suerman.	Apjohn.
Air atmosphérique	1,0000,	1,0000,	1,0000,	1,0000,
Oxygène	0,9954,	»	0,9028,	»
Hydrogène	1,5979,	1,8948,	20,3191,	27,5407,
Azote	1,0005,	0,9887,	1,0293,	1,0169,
Oxyde de carbone	0,9923,	1,0808,	1,0253,	1,1167,
Protoxyde d'azote	1,1229,	1,1652,	0,7354,	0,7631,
Acide carbonique	1,0655,	1,0146,	0,6975,	0,7161.

Ces valeurs diffèrent beaucoup plus des véritables que celles qui ont été trouvées par Delaroche et Bérard.

Dulong publia en 1828 un mémoire important ayant pour

titre : *Recherches sur la chaleur spécifique des fluides élastiques* (*Annales de chimie et de physique*, t. LXI, p. 112). Mais, en fait, ce travail n'a qu'un rapport éloigné avec le sujet que son titre annonce; car le but immédiat des recherches de Dulong est la détermination de la vitesse de propagation du son dans les divers gaz; et, pour rattacher ce sujet à la chaleur spécifique des gaz, il faut admettre plusieurs lois physiques qui, aujourd'hui même, sont loin d'être démontrées.

Lorsqu'on fait parler un même tuyau avec différents gaz, de manière à lui faire rendre constamment le son fondamental, on entend des notes différentes, dont on peut déterminer le nombre de vibrations par les méthodes connues. Si l'on admet, avec Dulong, que la position et la forme des surfaces nodales dans le tuyau sont indépendantes de la nature du gaz et restent les mêmes pour tous, on peut déduire de cette seule détermination la vitesse de propagation du son dans le gaz. Soit, en effet, l la longueur de la concamération, supposée constante pour tous les gaz, quand le tuyau rend le son fondamental, n le nombre de vibrations par seconde correspondant à ce son pour un certain gaz, v la vitesse de propagation du son dans ce gaz, on aura

$$v = ln.$$

La détermination de la longueur l présente de grandes difficultés; mais on n'en a pas besoin si l'on peut admettre qu'elle est la même pour tous les gaz. En effet, soient N le nombre de vibrations qui correspond à la note rendue par le tuyau quand il est insufflé par de l'air atmosphérique, V la vitesse de propagation du son dans l'air telle qu'elle a été

déterminée par les expériences faites dans notre atmosphère libre, nous aurons

$$V = Nl; \quad \text{par suite} \quad \frac{v}{V} = \frac{n}{N}.$$

Il est difficile, d'après ce que l'on sait aujourd'hui de l'influence que la forme et la section de l'embouchure exercent sur le son fondamental rendu par un tuyau, d'admettre que la longueur de la concamération qui correspond à ce son est la même pour des gaz qui présentent de grandes différences dans leurs densités et dans la mobilité de leurs particules. Quoi qu'il en soit, supposons que la vitesse de propagation du son soit exactement connue dans les différents gaz, et voyons comment on a cherché à lier cette vitesse avec la capacité calorifique des gaz.

On sait que la vitesse du son dans l'air atmosphérique, telle qu'elle est donnée par les observations directes, ne s'accorde pas avec celle que Newton et d'autres géomètres ont déduite de considérations théoriques. Laplace a cherché, le premier, à expliquer la cause de cette différence. Ce grand géomètre admet qu'elle tient à ce que l'on n'a pas eu égard, dans le calcul, aux variations de température qui accompagnent les changements subits de densité dans les fluides élastiques. Il trouve que la vitesse réelle du son doit s'obtenir en multipliant la vitesse calculée d'après la formule de Newton, par la racine carrée du rapport de la chaleur spécifique de l'air sous une pression constante, à la chaleur spécifique du même fluide, sous un volume constant.

Clément et Désormes, et plus tard Gay-Lussac et Welter, cherchèrent à déterminer ce rapport par des expériences directes. Ils trouvèrent une valeur telle qu'en la substituant

dans la formule de Newton, corrigée par Laplace, la vitesse théorique du son dans l'air différait à peine de celle qui résulte de l'observation directe. Les physiciens regardèrent, généralement, ce résultat comme une confirmation complète de la théorie de Laplace. Néanmoins je ferai voir, dans le mémoire suivant, que le procédé expérimental à l'aide duquel le rapport des deux chaleurs spécifiques a été trouvé, ne peut inspirer aucune confiance; de sorte que l'explication de Laplace n'est encore aujourd'hui qu'une hypothèse, très-ingénieuse sans doute, mais qui a besoin d'être confirmée par l'expérience.

Si l'on admet la théorie de Laplace comme exacte, on peut calculer le rapport k des deux chaleurs spécifiques d'un même gaz sous pression constante et à volume constant, quand on connaît la vitesse de propagation du son dans ce gaz. On a, en effet,

$$v^2 = k\frac{gh}{d}(1+\alpha t),$$

dans laquelle h représente la force élastique du gaz exprimée en colonne de mercure à 0°, g l'intensité de la pesanteur, et d la densité du gaz par rapport à celle du mercure prise pour unité. Ainsi, en admettant comme exactes les diverses lois physiques que je viens d'examiner, les expériences de Dulong permettraient de calculer le rapport des deux chaleurs spécifiques pour les différents gaz sur lesquels il a opéré; mais elles ne pourraient, dans aucun cas, donner les valeurs de ces chaleurs spécifiques.

Enfin, pour n'omettre aucun des résultats qui ont été publiés jusqu'ici sur la chaleur spécifique des gaz, je dirai que M. Joule a publié dernièrement, dans le *Philosophical ma-*

gazine, tome VI, page 143, des expériences sur la chaleur spécifique de l'air. Dans trois séries d'expériences, il trouva successivement 0,2300, 0,2267, 0,2325, dont la moyenne est 0,2296.

Je n'insisterai pas sur le travail de M. Joule; car toutes les expériences que je publie dans ce mémoire étaient terminées longtemps avant la publication de l'habile physicien anglais.

RELATION DE MES PROPRES EXPÉRIENCES.

Les premières expériences que je fis sur les capacités calorifiques des gaz avaient moins pour objet d'obtenir les valeurs absolues de ces capacités par rapport à celle de l'eau prise pour unité, que de déterminer leurs valeurs relatives, et de chercher les relations qui existent entre la chaleur spécifique d'un gaz composé et celles des éléments gazeux qui le constituent. Ce travail faisait suite, en effet, à des recherches sur les chaleurs spécifiques des corps solides et liquides que j'ai publiées en 1840 et en 1841. Au point de vue où je me plaçais, il était important que la méthode expérimentale adoptée s'appliquât, non-seulement aux gaz que l'on prépare facilement très-purs et en grande quantité dans les laboratoires, mais encore à ceux qu'on n'obtient que difficilement, et même aux gaz qui exercent une action corrosive sur les métaux employés ordinairement à la construction des appareils de physique. Après de nombreux essais qu'il serait trop long de développer ici, et qui avaient pour objet de

chercher la méthode expérimentale la plus sûre, et de connaître, par moi-même, les circonstances qui influent sur le phénomène et peuvent en vicier les résultats, je m'arrêtai à une méthode qui me paraissait, théoriquement, réunir toutes les conditions désirables pour obtenir des résultats précis et certains. Cette méthode est d'ailleurs semblable à celle qui a été adoptée par MM. Delarive et Marcet dans les expériences qu'ils ont décrites (*Annales de chimie et de physique*, 2e série, tome LXXV, p. 119), et qui paraît être aussi celle que Dulong se proposait de suivre dans les nouvelles expériences qu'il avait projetées. Mais l'expérience ne confirma pas entièrement mes prévisions; je trouvai des causes d'incertitude que je n'avais pas prévues, et dont je ne pouvais pas, alors, apprécier l'importance. Après avoir exécuté sur les différents gaz des déterminations nombreuses, ne trouvant pas dans les résultats le degré de certitude que je désirais atteindre, je me décidai à recourir à d'autres procédés. Je regarde néanmoins comme utile d'exposer ici, d'une manière générale, la première méthode que j'ai suivie; cela peut rendre service aux physiciens qui voudraient entrer dans la même voie. L'appareil que j'avais fait construire est représenté par les figures 1, 2, 3 et 4; je l'ai décrit dans mon cours du collége de France de 1841.

Le calorimètre forme le réservoir d'un gros thermomètre à mercure *acbd*, dont les variations de température sont indiquées par la marche d'une colonne mercurielle dans la tige de verre, divisée, *tt*. Le réservoir se compose de deux pièces en fonte de fer, tournées, *acb* et *adb*, qui se vissent l'une sur l'autre suivant *ab*. La fermeture est rendue hermétique en interposant entre les deux pas de vis de la glu marine, ou

du mastic fin à la résine, et serrant jusqu'à refus pendant que les deux pièces sont chauffées à une température suffisante pour maintenir le mastic fondu. Un serpentin, disposé comme le montre la figure, et formé par un tube de cuivre rouge de 5 millimètres de diamètre intérieur et de $1^m,5$ de longueur, est placé dans ce réservoir; ses extrémités *ef, gh,* traversent deux tubulures *g* et *e* qui surmontent le couvercle *adb* du réservoir, et dans lesquelles le tube de cuivre est mastiqué. Le réservoir est rempli de mercure, que l'on a introduit dans le vide de la machine pneumatique, afin qu'il ne puisse pas y rester de bulles d'air. Le tube de cuivre du serpentin est recouvert, à l'extérieur, d'une couche très-mince de vernis au copal, qui le préserve du contact du mercure.

Le calorimètre à mercure est placé dans un vase cylindrique ABCD, fermé hermétiquement, et maintenu dans une cuve MNOP remplie d'eau à la température ambiante. Il repose sur un petit support en bois de sapin *s*.

Les deux extrémités du serpentin intérieur communiquent, chacune, avec un serpentin de cuivre extérieur qui s'enroule autour du vase ABCD. Ces deux serpentins extérieurs sont parfaitement semblables, et sortent de la cuve MNOP suivant *mn* et *op*.

L'eau de la cuve MNOP est constamment agitée à l'aide d'un agitateur double, à deux palettes FG, F'G'. Un thermomètre T, très-sensible, indique la température de l'eau, que l'on maintient constante pendant la durée d'une même expérience, et un peu au-dessus de la température ambiante.

L'appareil à l'aide duquel on obtient un courant gazeux à travers le calorimètre est représenté par la figure 2. Il consiste essentiellement en deux cloches de verre, disposées sur deux

cuves à mercure. Lorsqu'on abaisse l'une d'elles pour en faire sortir le gaz, la seconde s'élève d'une quantité telle qu'elle recueille exactement le gaz expulsé de la première, sans qu'il y ait changement de pression dans aucune des cloches.

La figure 3 représente, en projection horizontale, la base des deux cuves accouplées. Elle se compose de deux rigoles annulaires en fonte *abcd, a'b'c'd'*, réunies par un canal *bb'*, et supportées sur quatre vis calantes. Les parties centrales A et A' sont évidées. Dans chacune de ces rigoles, on a mastiqué une cloche tubulée en verre *acb*, formant le noyau intérieur de la cuve, et un manchon en verre *fghi*, qui détermine avec la cloche centrale un espace annulaire de 2 à 3 centimètres de largeur. C'est cet espace, rempli de mercure, qui constitue la cuve. Les deux espaces annulaires communiquent librement par le canal *bb'*, de sorte que le mercure s'y tient toujours au même niveau. Enfin, une troisième cloche *lmn*, dont le diamètre est intermédiaire entre celui du manchon et celui de la cloche centrale, est renversée sur cette dernière cloche, et sert de récipient au gaz.

La tubulure *e* de la cloche intérieure est fermée par un bouchon couvert de mastic, et traversé par l'extrémité supérieure d'un tube de verre vertical *jk*, qui sert à la fois pour l'entrée et pour la sortie du gaz. Ce tube vertical se contourne vers le bas, suivant une branche horizontale K*kr*. Un second tube vertical *xy* est disposé sur la branche horizontale *kr*, et communique avec l'une des extrémités *mn* du serpentin de l'appareil calorimétrique.

La seconde cloche A' présente une disposition tout à fait semblable; le tube vertical *x'y'* qui lui correspond communique avec l'autre extrémité *op* du serpentin de l'appareil

calorimétrique. Le robinet R permet d'établir une communication directe entre les deux cloches par le tube horizontal *k*R*k'*, ou d'intercepter cette communication quand il a la position indiquée par la figure. Dans ce dernier cas, les cloches communiquent par l'intermédiaire des serpentins de l'appareil calorimétrique, lorsque les robinets *y* et *y'* sont ouverts.

Le bouton de la cloche supérieure *lmn*, qui sert de récipient au gaz, est mastiqué dans une tubulure de laiton *m*, qui est fixée, elle-même, à l'extrémité d'un système articulé *oppqq*, dont le mouvement est dirigé rigoureusement suivant la verticale par des coulisses qui ne sont pas représentées sur la figure. Un axe horizontal MN, qui reçoit une rotation uniforme d'un mouvement d'horlogerie mû par un fort poids et régularisé par les oscillations d'un pendule, porte deux courbes en cœur *vw* et *v'w'*, tournées à 180° l'une par rapport à l'autre, et qui sont représentées par la figure 4. La forme de la courbe *vw* est telle que, lorsque l'axe MN tourne d'une manière continue et avec une vitesse uniforme, la cloche *mnl* descend d'un mouvement tel qu'elle expulse, dans des temps égaux, des volumes égaux de gaz.

Pendant que la cloche *lmn* descend, la cloche *l'm'n'* remonte par suite d'une disposition semblable, mais inverse; et l'augmentation de capacité qui en résulte dans cette cloche est exactement égale à la diminution de capacité subie, dans le même temps, par la cloche *lmn*. Ainsi, si l'on imprime à l'axe horizontal MN une vitesse de rotation uniforme, les deux cloches prendront un mouvement inverse de va-et-vient tel que l'augmentation de capacité de l'une soit constamment égale à la diminution de capacité de l'autre; et il s'établira entre les deux cloches une circulation alternative, mais par-

faitement régulière, du gaz. Le courant gazeux change de sens à chaque inversion du mouvement des cloches; il serait très-facile de lui conserver le même sens à l'aide d'un robinet à 4 voies sur lequel seraient embranchés les tubes qui établissent la communication entre les deux cloches et les deux extrémités du serpentin de l'appareil calorimétrique; mais j'ai pensé que cela amènerait une complication inutile, car l'appareil calorimétrique étant parfaitement symétrique des deux côtés, les inversions du courant ne pouvaient exercer aucune influence fâcheuse.

La vitesse uniforme de rotation de l'arbre MN, et par suite celle du mouvement des cloches, peut varier entre des limites étendues; il suffit pour cela de monter ou de descendre, sur sa tige, la lentille du pendule qui régularise le mouvement. Un compteur, disposé sur l'arbre MN, indique le nombre de tours et les fractions de tour faits par l'arbre dans un temps donné; il est facile d'en conclure le volume du gaz qui a traversé le calorimètre pendant ce temps.

Les courbes en cœur qui guident le mouvement des cloches doivent être construites d'après un jaugeage préliminaire qui s'exécute facilement sur l'appareil monté. A cet effet, on amène la cloche A au point le plus élevé qu'elle doit atteindre dans son mouvement, et la cloche A' au point le plus bas. Les robinets r et r' étant ouverts, l'air renfermé dans les cloches se trouve nécessairement en équilibre avec la pression de l'atmosphère. On ferme alors les robinets r et r', et l'on fait descendre la cloche A d'une quantité exactement connue. On relève en même temps la cloche A' d'une quantité telle que le gaz contenu dans le système des deux cloches conserve la pression de l'air extérieur. On détermine

très-exactement, à l'aide de cathétomètres visant sur des repères tracés sur les systèmes verticaux $ppqq$ et $p'p'q'q'$, l'étendue des mouvements relatifs des deux cloches; et l'on continue ainsi jusqu'à ce que la cloche A soit arrivée au point le plus bas de sa course, et la cloche A' au point le plus haut. On conclut, de ces déterminations, les éléments nécessaires à la construction graphique des courbes qui doivent être montées sur l'arbre MN pour donner aux cloches le mouvement désiré. La courbe en cœur est double, de manière que, pendant un tour de l'arbre, la cloche fait un mouvement ascendant et un mouvement descendant.

Lorsque les deux courbes en cœur ont été montées sur l'arbre MN, on a vérifié l'exactitude de leur construction en faisant jouer les deux cloches, et s'assurant si, pendant que les cloches s'envoient respectivement le gaz par le tube kRk', la force élastique intérieure indiquée par un manomètre à eau adapté entre les tubes y, y' ne subissait pas de variation. Il était facile d'ailleurs d'arriver complétement à ce résultat par quelques tâtonnements, en limant les parties défectueuses de la courbe.

L'appareil des deux cloches oscillantes était renfermé dans une armoire de bois, pour éviter les variations brusques et inégales de température.

Voici maintenant comment on procédait aux expériences.

Les cloches renfermant l'air atmosphérique, ou le gaz sur lequel on voulait opérer, on versait de l'eau chaude dans la cuve MNOP; le mercure du calorimètre s'échauffait, et on laissait sa température s'élever jusqu'à 20° environ au-dessus de la température de l'air ambiant. Une portion du mercure se déversait alors dans un renflement pratiqué au haut

de la tige divisée. On faisait écouler l'eau chaude de la cuve, et on la remplaçait par de l'eau à la température ambiante. En même temps on mettait en mouvement les cloches, mais en plaçant le robinet de manière que le passage du gaz se fît seulement par le tube horizontal kRk'.

Lorsque, par suite du refroidissement successif du calorimètre, le mercure venait à affleurer à la première division n_1, on comptait le temps qu'il mettait pour descendre jusqu'au second repère n_2; on avait ainsi une observation qui donnait la vitesse du refroidissement par le seul fait des causes extérieures. A ce moment, on tournait le robinet R de manière à intercepter la communication directe entre les deux cloches, et l'on ouvrait les robinets r et r'; le courant gazeux traversait alors l'appareil calorimétrique. A son arrivée dans le serpentin du calorimètre, il avait toujours la température de l'eau de la cuve MNOP. On notait le temps que le mercure mettait, sous l'influence de cette nouvelle cause de refroidissement, pour venir affleurer à la division n_3, et l'on relevait simultanément, sur le compteur de l'axe MN, les volumes de gaz qui avaient traversé l'appareil pendant cet intervalle de temps. On fermait alors brusquement les robinets r et r', et l'on tournait le robinet R pour établir la communication directe entre les deux cloches par le tube kRk'; et l'on continuait à observer le refroidissement jusqu'au moment où le mercure affleurait au dernier repère n_4.

Pendant la première et la dernière période, le refroidissement du calorimètre n'a lieu que sous l'influence des causes extérieures. Pendant la période intermédiaire, il est produit, à la fois, par les causes extérieures et par le courant gazeux.

Après chacune de ces expériences, on réchauffait le calo-

rimètre comme il a été dit plus haut, on remettait l'appareil en place, et, après avoir ramené l'eau de la cuve rigoureusement à la même température que dans l'expérience précédente, on observait la série complète des refroidissements aux divers repères, sans faire passer de courant gazeux à travers l'appareil. On obtenait ainsi les vitesses de refroidissement du calorimètre, pendant ces trois périodes, par le fait seul de la déperdition extérieure de chaleur.

Les vitesses de refroidissement dans la première et dans la dernière période doivent être les mêmes dans les deux expériences, si les circonstances du refroidissement par les causes extérieures sont restées identiques. Néanmoins il est important de le vérifier, car souvent les vitesses de refroidissement varient notablement, entre des limites identiques de température, sans qu'il soit possible d'en expliquer la cause: on observe, au contraire, que lorsque les temps de refroidissement sont les mêmes dans la première période des deux expériences, elles le sont également dans la dernière, de sorte que l'on peut admettre, à fortiori, l'identité des causes refroidissantes extérieures pendant la période intermédiaire.

La vitesse de refroidissement du calorimètre pour un excès de température θ, quand le calorimètre n'est pas traversé par un courant gazeux, est, d'après la loi de Newton,

$$-\frac{d\theta}{dt} = m\theta; \qquad \text{d'où} \qquad \log\theta = mt + \text{const.}$$

A l'origine du temps on a $t = 0$, $\theta = 12$; par suite $\log 12 = \text{const.}$;

$$\text{d'où} \qquad \log 12 - \log\theta = mt, \quad \text{ou} \quad m = \frac{\log 12 - \log\theta}{t}.$$

Si t_1 représente le temps que le calorimètre a mis pour passer de 12° à 10°, on a

$$(1) \qquad m = \frac{\log 12 - \log 10}{t_1} = \frac{\log \frac{6}{5}}{t_1}.$$

Soient t_2 et t_3, les temps que le calorimètre a mis pour passer de 10° à 6°, puis de 6° à 4°, on aura de même

$$(2) \qquad m = \frac{\log 10 - \log 6}{t_2} = \frac{\log \frac{5}{3}}{t_2},$$

$$(3) \qquad m = \frac{\log \frac{3}{2}}{t_3}.$$

Ces trois valeurs de m doivent être identiques, si la loi de Newton est exacte. En tous cas, on peut chercher quelle est la relation qui existe entre la valeur de m déduite de l'équation (2) et celles que l'on déduit des équations (1) et (3). La vitesse du refroidissement est alors $v = - m\theta$, en substituant pour m l'une des valeurs qui viennent d'être trouvées.

On calculait à l'avance les divisions de la tige du calorimètre auxquelles correspondaient des excès de température sur l'eau de la cuve de 12°, de 10°, de 9°, de 6°, de 5° et de 3°. Je supposerai, pour rendre le langage plus clair, que

l'excès de 12°	correspond	à la division	n_1,
10°	»	»	n_2,
9°	»	»	n_3,
6°	»	»	n_4,
5°	»	»	n_5,
3°	»	»	n_6.

On procède alors aux observations suivantes :

1° On compte le temps N_1 que le calorimètre met à descendre depuis n_1 jusqu'à n_2, sous l'influence des causes de refroidissement extérieures, le robinet R établissant la com-

munication directe entre les deux cloches. Après quoi on fait passer le courant gazeux à travers le calorimètre en ouvrant les robinets y et y' et fermant le robinet R.

2° On note le temps N_2, dans lequel le calorimètre descend de n_3 à n_4 sous l'influence combinée des causes extérieures et du courant gazeux. On ouvre ensuite le robinet R, et on ferme les robinets y, y' pour empêcher le courant gazeux de traverser le calorimètre. On a eu soin de noter, sur le compteur de l'appareil à circulation, le volume V de gaz qui a traversé le calorimètre pendant ce temps.

3° Enfin, on note le temps N_3 pendant lequel le calorimètre se refroidit depuis n_5 jusqu'à n_6, sous l'influence unique du refroidissement extérieur.

Les excès de température du calorimètre sur l'espace ambiant étant faibles, on peut admettre que le refroidissement suit la loi de Newton pendant la première et la troisième période. Soit θ l'excès variable de température, on aura

$$-\frac{d\theta}{dt} = m\theta,$$

m étant une constante qui doit être déterminée; on en déduit $\log \theta = mt + \text{const.}$

Dans la première période on a pour $t = 0$, $\theta = 12°$,
et pour $t = N_1$, $\theta = 10°$,

par suite $mN_1 = \log 12 - \log 10$, ou $m = \dfrac{\log \frac{6}{5}}{N_1}$.

Dans la troisième période on a pour $t = 0$, $\theta = 5°$,
et pour $t = N_3$, $\theta = 3°$;

on a donc $m = \dfrac{\log \frac{5}{3}}{N_3}$.

Ces deux valeurs de m doivent être identiques, si la loi de

Newton exprime exactement le refroidissement du corps. On prendra la moyenne entre les deux, si elles présentent une différence sensible.

Pendant la seconde période, le refroidissement a lieu, à la fois, par le rayonnement et par le courant gazeux. La vitesse du refroidissement dû au rayonnement est toujours proportionnelle à l'excès de température θ ; mais celle du refroidissement produit par le courant gazeux l'est également, car le gaz arrive au calorimètre avec la température de l'eau ambiante, et il en sort à la température du calorimètre. La vitesse du refroidissement est donc encore représentée dans ce cas par $v_2 = -\frac{d\theta}{dt} = n\theta$, et l'on a $n = \frac{\log\frac{3}{2}}{N_2}$.

D'ailleurs, la vitesse du refroidissement dû au courant gazeux est, nécessairement, égale à la différence entre celle qui est donnée par l'observation faite pendant la seconde période, et la vitesse v que l'on calcule pour le même excès θ, d'après la valeur de m déduite de la première et de la troisième périodes ; c'est-à-dire que l'on a

$$v_2 = (n - m)\,\theta = \left[\frac{\log\frac{3}{2}}{N_2} - \frac{\log\frac{6}{5}}{N_1}\right]\theta.$$

Le volume de l'air écoulé en N_2 étant V, celui qui s'écoule dans l'unité de temps sera $\frac{V}{N_2} = w$.

Pour un autre gaz, sur lequel on ferait des expériences semblables, on aurait

$$v'_2 = (n - m)\,\theta = \left[\frac{\log\frac{3}{2}}{N'_2} - \frac{\log\frac{6}{5}}{N'_1}\right]\theta.$$

Les nombres N'_1 et N_1 seraient identiques si les conditions du refroidissement par rayonnement étaient les mêmes dans les deux expériences; mais on trouve quelquefois des nombres sensiblement différents, par des circonstances qu'il m'a été impossible d'apprécier. J'ai reconnu néanmoins que lorsqu'une différence de cette nature se présente à la première période, elle se maintient sensiblement proportionnelle dans les périodes suivantes. De sorte que je préfère ne pas regarder m comme constant dans toutes les expériences, et le déterminer, dans chacune d'elles, par les observations de refroidissement de la première et de la dernière périodes. Ces dernières observations n'ont d'ailleurs pas d'autre but.

Si V' exprime le volume du gaz écoulé pendant le temps N'_2, le volume écoulé pendant l'unité du temps sera $\frac{V'}{N'_2} = w'$.

Soient c la chaleur spécifique de l'air et c' celle de l'autre gaz; les vitesses de refroidissement doivent être proportionnelles aux quantités de chaleur wc et $w'c'$ enlevées dans le même temps par les deux gaz, puisque leurs vitesses de circulation sont les mêmes. On a donc

$$\frac{v'_2}{v_2} = \frac{w'c'}{wc} = \frac{\dfrac{\log\frac{3}{2}}{N'_2} - \dfrac{\log\frac{6}{5}}{N'_1}}{\dfrac{\log\frac{3}{2}}{N_2} - \dfrac{\log\frac{6}{5}}{N_1}};$$

d'où

$$\frac{c'}{c} = \frac{w}{w'} \cdot \frac{\dfrac{\log\frac{3}{2}}{N'_2} - \dfrac{\log\frac{6}{5}}{N'_1}}{\dfrac{\log\frac{3}{2}}{N_2} - \dfrac{\log\frac{6}{5}}{N_1}},$$

formule qui donne le rapport entre la chaleur spécifique du gaz et celle de l'air. Il faut remarquer que les logarithmes contenus dans cette formule sont hyperboliques.

Si l'on pouvait admettre que les valeurs de m sont identiques dans les diverses expériences (et cela semble naturel quand l'appareil ne change pas et qu'on y maintient le même degré de vide, mais ne se réalise néanmoins pas toujours), on pourrait simplifier considérablement les calculs, en faisant une observation sur le refroidissement du calorimètre entre les excès de température de 9° et de 6°, sans faire passer de courant gazeux. Si N_0 représente le temps du refroidissement observé, la formule précédente devient alors

$$\frac{c'}{c} = \frac{w}{w'} \cdot \frac{N_0 - N'_2}{N_0 - N_2}.$$

De plus, d'après la disposition de notre appareil, les volumes de gaz w et w' sont égaux; de sorte que l'on a simplement

$$\frac{c'}{c} = \frac{N_0 - N'_2}{N_0 - N_2}.$$

Lorsqu'on veut opérer sur des gaz qui attaquent le cuivre, on remplace les serpentins en métal par des serpentins en verre, formés par des tubes très-minces *ab* (fig. 5), de 8 millimètres de diamètre, disposés verticalement, et reliés par des tubes *bc* plus étroits. L'ensemble est tourné en couronne, comme le montre la figure 5 *bis*, qui en donne une section transversale. Mais, comme le verre est mauvais conducteur de la chaleur, il est à craindre que les différents gaz ne se réchauffent pas tous de la même quantité en traversant le calorimètre et ne se mettent pas en équilibre de température

avec lui. Il serait préférable de faire ces serpentins en platine; mais, à l'époque où je m'occupais de ces expériences, je n'ai pas réussi à faire étirer des tubes de platine d'un petit diamètre et suffisamment longs.

Lorsque le gaz attaque le mercure, on ne peut plus le recueillir dans les cloches. Dans ce cas, on le dirige immédiatement dans les serpentins de verre, au sortir de l'appareil chimique dans lequel on le produit. On ne peut plus alors obtenir un courant d'une vitesse régulière, et l'on doit se contenter d'absorber complétement le gaz qui traverse le calorimètre pendant le temps que l'on observe le refroidissement produit.

On change alors la méthode d'observation. Au lieu de noter le temps que le calorimètre met en se refroidissant pour arriver à des températures déterminées, on note les températures que marque le calorimètre de demi-minute en demi-minute,

1° Pendant 5 minutes initiales, où le serpentin n'est pas traversé par le courant gazeux;

2° Pendant le temps que le courant gazeux le traverse;

3° Après la cessation du courant gazeux pendant 5 minutes finales.

Les observations pendant les 5 minutes initiales et pendant les 5 minutes finales servent à calculer les deux constantes d'une formule empirique de la forme $\Delta\theta = A\theta + K$, dans laquelle $\Delta\theta$ représente le refroidissement pendant une demi-minute pour un excès de température θ, supposé constant pendant cette demi-minute. A l'aide de cette formule, on calcule le refroidissement dû au rayonnement extérieur pendant chaque demi-minute, pour tous les excès de tem-

pérature θ que l'on note pendant la période où le serpentin est traversé par le courant gazeux.

Si τ représente l'abaissement total de température que le calorimètre a subi pendant la durée du passage du gaz, on calcule à l'aide de la formule les refroidissements dus au rayonnement seul pour tous les excès de température observés de demi-minute en demi-minute ; la somme de ces refroidissements retranchée de τ, donne le refroidissement τ' qu'a subi le calorimètre par suite de la chaleur abandonnée au gaz.

Comme le courant gazeux a une vitesse irrégulière, on admet que la quantité de gaz qui passe pendant chaque demi-minute est proportionnelle à l'abaissement de température qu'elle produit. D'après cette hypothèse, on peut calculer la somme des quantités de chaleur que le gaz a enlevées, et, par suite, la différence moyenne de température Θ' pour laquelle la chaleur enlevée serait la même. Si V' représente le volume de gaz, c' sa chaleur spécifique rapportée au volume, on aura

$$V'c'\Theta' = X\tau'.$$

On fait une expérience toute semblable avec un courant d'air, dont on règle la vitesse de manière qu'elle diffère peu de la vitesse moyenne que le premier courant a présentée. Si l'on désigne, par des lettres semblables, les données analogues fournies par cette nouvelle expérience, on aura

$$Vc\Theta = X\tau; \qquad \text{d'où} \quad \frac{c'}{c} = \frac{V\tau'}{V'\tau}.$$

J'ai fait en 1841 et 1842 un grand nombre d'expériences à l'aide de l'appareil que je viens de décrire; mais je n'en ai pas publié les résultats, parce que je conservais des doutes sur leur exactitude. Je n'avais pas fait encore d'expériences sur

les quantités de chaleur dégagées ou absorbées par la compression ou la dilatation des fluides élastiques, et j'admettais, avec tous les physiciens, que ces quantités étaient considérables, même pour de faibles changements dans les forces élastiques, et qu'elles étaient indépendantes des circonstances dans lesquelles ces changements s'opèrent. Or, la résistance que le courant éprouve à traverser le long circuit du serpentin détermine une différence de pression notable entre la cloche descendante qui refoule le gaz et la cloche montante qui l'aspire; et cette différence de pression varie beaucoup suivant la nature du gaz, même pour des vitesses égales du courant gazeux. Dès lors il est à craindre que la détente successive, éprouvée par le gaz dans le serpentin calorimétrique, n'occasionne une absorption de chaleur comparable à celle que le gaz prend pour se mettre en équilibre de température avec le calorimètre; car cette dernière quantité de chaleur est elle-même peu considérable à cause de la faible différence de température qui existe, pendant les observations, entre le calorimètre et le gaz entrant. Cette cause d'incertitude se présente, nécessairement, dans tous les procédés où le gaz ne subit qu'une faible variation de température pendant son passage à travers le calorimètre.

D'ailleurs, mes recherches sur la chaleur considérée comme créant la force motrice dans les machines me forcèrent bientôt d'envisager le problème sous un aspect plus large que je ne l'avais fait d'abord. Il ne me suffisait plus de connaître les chaleurs spécifiques relatives des gaz simples et composés; il fallait déterminer leur capacité calorifique absolue, et trouver les lois suivant lesquelles la capacité calorifique d'un même gaz varie avec la température et avec la pression.

Le procédé expérimental que j'avais primitivement adopté ne convenait pas à ce genre de recherches, et, au lieu de m'appliquer à le perfectionner dans ses détails, j'ai cru préférable de chercher une nouvelle méthode qui permît d'étudier la question dans toute son étendue.

Je ne m'arrêterai pas à transcrire les résultats numériques que j'ai obtenus par le premier procédé; je les regarde comme moins précis que ceux qui m'ont été donnés par la méthode à laquelle je me suis définitivement arrêté, et les résultats généraux que je pourrais en déduire se trouvent établis par cette dernière avec une plus grande certitude.

Description des expériences définitives.

Le procédé expérimental auquel je me suis arrêté pour déterminer la chaleur spécifique des gaz est analogue à celui qui a été employé par MM. Delaroche et Bérard; mais je me suis attaché à faire disparaître les causes d'erreur ou d'incertitude que j'ai précédemment signalées.

Un courant gazeux est dirigé avec une vitesse constante, mais que l'opérateur peut régler à volonté,

1° A travers un long serpentin renfermé dans un bain d'huile, dont la température est maintenue sensiblement constante, et où le gaz acquiert une température déterminée;

2° A travers un calorimètre, d'une construction spéciale, dans lequel il se dépouille de son excès de chaleur, et redescend, à chaque instant, à la température de l'eau de ce calorimètre.

On connaît exactement le poids du gaz qui a traversé l'appareil ; on sait l'abaissement de température qu'il a éprouvé pendant son passage à travers le calorimètre ; enfin, on connaît la valeur du réchauffement que le calorimètre en a subie. Ces données expérimentales, jointes à une série d'observations simultanées qui permettent de tenir compte des perturbations extérieures, suffisent pour calculer la capacité calorifique du gaz.

Nous distinguerons dans notre appareil trois parties principales, que nous décrirons séparément :

1° Celle par laquelle on obtient un courant gazeux, d'une vitesse constante et pouvant être réglée à volonté ;

2° Le bain qui donne au gaz une température initiale, bien déterminée ;

3° Le calorimètre dans lequel le gaz dépose son excès de chaleur.

I. L'appareil à l'aide duquel on obtient le courant gazeux qui doit traverser le bain d'huile et le calorimètre, avec une vitesse constante, est représenté fig. 6.

Un vase cylindrique V, en cuivre de cinq millimètres d'épaisseur, garni de trois cercles en fer qui l'empêchent de se déformer sous de grandes pressions, est maintenu dans une cuve en tôle ABCD, où il est solidement assujetti. La capacité de ce vase est de trente-cinq litres environ. Il porte, à sa partie supérieure, un ajutage *abcd* muni de deux robinets *r*, *r'*; et, à sa base inférieure, une tubulure *kl*, qui reste hermétiquement fermée quand le vase est employé pour les expériences.

Par le tube *bg*, le vase communique avec une pompe fou-

lante à air, qui est mise en mouvement par une machine à vapeur. A l'aide du tube *ef*, il communique avec un manomètre à air libre, qui indique très-exactement, à chaque instant, la pression qui existe à l'intérieur du vase ; enfin, par la tubulure *cdhi*, on met le vase en communication avec les serpentins de l'appareil des chaleurs spécifiques.

La cuve ABCD est remplie d'eau, qui maintient le réservoir V à une température sensiblement invariable, et toujours exactement connue. Cette eau peut être agitée à l'aide de l'agitateur à palette annulaire *mnpq* ; un thermomètre à mercure T donne la température.

Le réservoir V étant rempli de gaz, sous une pression que l'on détermine exactement sur un manomètre à air libre, le robinet *r'* étant ouvert, il suffit, pour faire passer une certaine quantité de gaz à travers l'appareil des chaleurs spécifiques, d'ouvrir le robinet R, le robinet *r* restant fermé. Pour arrêter l'écoulement, on ferme le robinet R. La quantité de gaz écoulée peut être calculée très-exactement, si l'on mesure la force élastique du gaz qui reste dans le vase après la cessation de l'écoulement.

On donne une vitesse parfaitement constante au courant gazeux à l'aide de la disposition que je vais décrire. Le tube *hi* amène le gaz à une vis régulatrice U, dont la figure 9 représente une coupe verticale prise sur une plus grande échelle. Le gaz arrive dans la tubulure *ab* avec la pression qu'il possède dans le réservoir V ; une vis micrométrique VV', travaillée avec le plus grand soin, permet de fermer hermétiquement l'ouverture *b* quand le cône V qui la termine est descendu jusqu'à refus, ou de déboucher graduellement cette ouverture quand on remonte la vis plus ou moins. Le gaz

s'échappe par l'intervalle annulaire qui se trouve entre la vis et le canal *bc*, et passe dans le tube *co* qui l'amène au serpentin *abcde* du bain d'huile (fig. 7). Un tube de plomb *ox* est soudé à l'extrémité de cette tubulure *co*; il porte en *x* une tubulure à trois branches, dont l'une, *xy*, horizontale, amène le gaz au serpentin, et l'autre verticale, *xz*, permet au gaz d'exercer sa pression sur un petit manomètre à air libre MNM'. En *t*, c'est-à-dire entre le tube *ox* et le commencement du serpentin *ab*, on a intercalé un bout de tube de verre ayant une ouverture plus petite que le tube *ox* et que le tube du serpentin; de telle sorte que le gaz présente entre *o* et *x* une force élastique notablement plus forte que dans le serpentin. L'excès de cette force élastique sur celle de l'air atmosphérique extérieur est indiqué par le manomètre MNM'.

On conservera au courant gazeux une vitesse parfaitement uniforme pendant toute la durée de l'expérience, si l'on rend invariable l'excès de pression indiqué par le manomètre MNM'. Il suffit, pour cela, qu'un aide tourne à la main la vis micrométrique, de manière à maintenir stationnaire l'une des extrémités de la colonne manométrique. J'ai essayé diverses combinaisons mécaniques pour obtenir ce résultat sans l'intervention d'un opérateur spécial, mais aucune ne l'a réalisé d'une manière assez parfaite. On peut d'ailleurs changer à volonté, dans les diverses expériences, la vitesse du courant gazeux, en donnant, dès l'origine, une ouverture convenable à l'orifice *b* (fig. 8). A cet effet, le disque AB de la vis micrométrique est divisé, et sa hauteur est déterminée à l'aide de l'aiguille *vv*.

Le pas de vis micrométrique est travaillé avec assez de perfection pour que, sans garniture aucune, il retienne le

gaz, même sous une pression de plusieurs atmosphères. Néanmoins, pour plus de sûreté, on fait passer la tige de la vis à travers une boîte à étoupe D.

II. Le bain qui échauffe le courant gazeux se compose d'un vase cylindrique ABCD (fig. 7), dans lequel est maintenu un serpentin en laiton *abcde*, de dix mètres de longueur. Le diamètre intérieur du tube de ce serpentin est de huit millimètres; son extrémité *e* s'engage dans la tubulure *ef* du calorimètre, au moyen d'une disposition que j'indiquerai plus loin. Pour faciliter cette jonction sans être forcé de rapprocher beaucoup le bain chaud du calorimètre, on a soudé sur le vase ABCD une large tubulure CEF, ayant la forme d'un cône à base elliptique aplatie, dont le grand axe est vertical.

Le couvercle du vase ABCD porte une tubulure, dans laquelle on ajuste la tige du thermomètre T, dont le réservoir est en contact immédiat avec le tube *de* terminant le serpentin. L'agitateur à l'aide duquel on mélange continuellement les couches du bain est formé par un disque circulaire *ik*, fixé à l'extrémité d'une tige à section carrée *lm*. Cette tige traverse une tubulure carrée *m*, surmontée d'un godet *u* qui empêche le liquide entraîné par la tige de se déverser sur le couvercle.

La chaudière ABCD est préservée du contact immédiat de l'air ambiant par une enveloppe métallique GHIK, qui lui sert en même temps de support. La base de cette enveloppe est munie de vis calantes V, V', à l'aide desquelles on peut rendre le couvercle du bain parfaitement horizontal. La chaudière est chauffée à l'aide d'une lampe à alcool à dou-

ble courant d'air, disposée de manière à ce que l'on puisse régler facilement son action calorifique, ou mieux d'une lampe à gaz, à couronne annulaire, qui est encore plus facile à régulariser.

Le réservoir du thermomètre occupant une place déterminée dans l'appareil, il en résultait nécessairement qu'une portion, plus ou moins considérable, de la colonne mercurielle se trouvait à l'extérieur, et n'avait pas la température du bain. Pour tenir compte de cette circonstance, et ramener en même temps les températures du thermomètre à mercure à celles du thermomètre à air, on a fait une série d'expériences directes, en disposant au milieu du même bain d'huile un thermomètre à air semblable à celui que j'ai décrit tome I, page 172, et en suivant la marche de ce thermomètre comparativement à celle du thermomètre à mercure placé comme il l'était dans les expériences sur la chaleur spécifique des gaz. D'après l'ensemble de ces observations on a construit une courbe graphique dont les abscisses étaient les températures lues directement sur le thermomètre à mercure, et dont les ordonnées représentaient les corrections qu'il fallait appliquer à ces températures pour les rendre identiques avec celles qui étaient indiquées simultanément par le thermomètre à air. C'est à l'aide de cette courbe que toutes les températures lues sur le thermomètre du bain d'huile pendant la durée des expériences ont été transformées, immédiatement, en températures réelles du thermomètre à air.

III. Le calorimètre est représenté en W dans la figure 7, mais suivant de plus grandes proportions par la figure 10.

L'espace traversé par le gaz, et dans lequel il se refroidit, se compose d'une caisse cylindrique en laiton mince *abcd*, munie d'une tubulure *cf* par laquelle le gaz arrive, et de quatre boîtes cylindriques très-plates, *gh, ik, lm, np*, qu'il traverse successivement. Ces boîtes communiquent entre elles et avec la caisse *abcd*, à l'aide des tubulures o, o', o'', o'''. Au sortir de la boîte supérieure, le gaz se déverse dans l'atmosphère par la tubulure *q*. Une lame de laiton très-mince, enroulée en spirale comme le montre la figure 11, se trouve à l'intérieur de chaque boîte plate; de sorte que le gaz, au sortir de la caisse principale, traverse successivement les boîtes superposées, en circulant longtemps au contact de leurs parois froides, et dans des conduits qui présentent des sections assez grandes pour n'occasionner que des résistances très-faibles.

L'ensemble de ces boîtes est contenu dans un vase cylindrique de laiton ABCD, dans lequel on verse un volume déterminé d'eau, à une température connue. Un thermomètre à mercure T, dont le réservoir occupe à peu près toute la hauteur de l'eau, donne à chaque instant la température du calorimètre. Ce thermomètre porte environ 20 divisions par degré; et, comme on lit ses indications à l'aide d'une lunette horizontale, il est facile de subdiviser chaque division en dix parties, et, par suite, d'apprécier les températures relatives à $\frac{1}{200}$ de degré. L'eau du calorimètre est constamment agitée par un agitateur à palette demi-annulaire *rst*, qui reçoit d'une machine un mouvement parfaitement régulier de va-et-vient.

Pour préserver le calorimètre des courants d'air irrégu-

liers, on l'enveloppe d'un second vase EFGH, dont le fond est muni de trois petits cônes en liége sur lesquels repose le calorimètre. Ce vase est échancré suivant EK, afin de permettre le passage de la tubulure *ef*; il est recouvert d'un couvercle percé de deux trous, dont l'un J livre passage à la tubulure de dégagement *q*, et l'autre à la tige de l'agitateur *rst*. Enfin, le couvercle porte une tubulure I, dans laquelle on fixe la tige du thermomètre T, suivant une direction parfaitement verticale.

L'agitateur du calorimètre est guidé dans son mouvement par l'appareil WMF′W′ (fig. 8). FF′ est une longue tige en fer carrée, bien dressée et polie, que l'on rend verticale à l'aide des trois vis calantes W, W′, W″; *mm′* est un chariot glissant le long de cette tige. Le bras horizontal *ff′* de ce chariot est muni à son extrémité d'une douille *f′* dans laquelle on ajuste un bouchon percé d'un trou central qui est traversé à frottement par la tige *kf′* de l'agitateur. Cette tige est terminée par un pas de vis sur lequel on passe un écrou pour empêcher la tige de s'échapper. Le mouvement de va-et-vient est imprimé au chariot par le fil *o*PU qui passe sur la poulie à gorge P. Cette disposition permet de régler facilement la position de l'agitateur, afin qu'il ne frotte ni contre les parois du calorimètre, ni contre les boîtes intérieures.

Tout le système du calorimètre est enveloppé d'une caisse prismatique, très-légère, en sapin, pour le soustraire aux courants d'air et l'abriter du rayonnement du bain qui sert à échauffer le gaz. La caisse est percée d'une fenêtre, pour permettre la lecture du thermomètre T (fig. 10). La température du milieu ambiant est donnée par un thermomètre dont le

réservoir est placé auprès du vase enveloppe EFGH, et à l'intérieur de la caisse de bois.

On place dans le calorimètre, pour chaque expérience, le même volume d'eau qui est mesuré dans un ballon à col étroit. La ligne de repère qui limite ce volume est tracée vers l'extrémité du col. Le poids de l'eau qui correspond à ce volume a été déterminé à la température de 4°. On a admis que la capacité calorifique de l'eau correspondant à ce volume constant apparent, restait la même à toutes les températures auxquelles on jaugeait l'eau pour les diverses expériences. Cette hypothèse est permise; car si d'un côté le poids de l'eau diminue quand on prend un même volume à des températures de plus en plus élevées, de l'autre sa capacité calorifique augmente à peu près dans le même rapport.

Le courant gazeux éprouve, en traversant le serpentin du bain d'huile et les boîtes superposées du calorimètre, des résistances assez considérables pour déterminer des différences notables de force élastique dans les divers points de son parcours. Les variations de pression qui surviennent dans le serpentin du bain d'huile sont sans influence sur les résultats de l'expérience, parce que les changements qui peuvent en résulter dans la quantité de chaleur possédée par le gaz, sont compensés par la chaleur que fournit incessamment l'huile ambiante. Mais il n'en serait pas de même pour ceux qui surviennent dans le calorimètre; ils troubleraient nécessairement les résultats de l'expérience. Il était donc nécessaire de s'assurer si la force élastique du gaz change notablement depuis son entrée dans le calorimètre jusqu'à sa sortie. A cet effet, j'ai adapté à l'extrémité du serpentin du bain

d'huile une tubulure à trois branches, de même diamètre que le tube du serpentin. L'extrémité opposée de cette tubulure a été engagée dans le calorimètre, et la branche rectangulaire a été mise en communication avec un manomètre à eau. En faisant passer l'air à travers l'appareil avec la vitesse qu'on lui donnait ordinairement dans les expériences sur la chaleur spécifique, on reconnut que le manomètre ne montrait qu'une différence de pression de 1 millimètre d'eau environ.

Dans une autre expérience où la vitesse du courant fut portée successivement jusqu'au double de celle qui avait eu lieu dans la première, la différence des pressions qui existaient à l'entrée et à la sortie du calorimètre ne dépassa pas 2 millimètres d'eau.

Il est permis de conclure de là que les variations de pression que le gaz éprouve dans notre calorimètre sont trop petites pour produire une absorption de chaleur capable de vicier le résultat cherché.

Il était nécessaire de connaître très-exactement, sous les diverses pressions auxquelles il était successivement soumis, la capacité du vase V (fig. 6), en y comprenant ses divers appendices, savoir : la série des tubes jusqu'au robinet R, et la capacité variable occupée par le gaz dans le grand manomètre à air libre. Un jaugeage à l'eau n'aurait pas donné cette capacité avec une précision suffisante, et il eût été nécessaire de tenir compte des variations que subit cette capacité sous les pressions plus ou moins considérables qui agissent sur ses parois intérieures. J'ai préféré déterminer directement le poids du gaz, dont l'écoulement, dans des conditions exactement connues, produit un changement de force élastique mesuré sur le manomètre à air libre.

Je me suis servi des deux ballons compensés que j'ai appliqués à la détermination de la densité des gaz (tome I, page 125). Le réservoir V étant rempli d'air sec, sous une grande pression que l'on mesurait avec précision sur le grand manomètre à air libre, et à une température exactement connue, on adaptait à la tubulure *i* un grand ballon à robinet, dans lequel le vide avait été fait préalablement, et qui avait été pesé dans cet état. On ouvrait lentement le robinet R, après avoir ouvert complétement le robinet du ballon, et on laissait entrer dans le ballon la quantité d'air nécessaire pour y établir une pression à peu près égale à la pression atmosphérique; on fermait alors les robinets. Après avoir attendu le temps convenable pour que le gaz du vase V se soit mis de nouveau en équilibre de température avec l'eau qui l'environne, on déterminait sur le manomètre à air libre la nouvelle force élastique que l'air avait acquise dans le réservoir V. Enfin, on pesait le ballon avec toutes les précautions que j'ai indiquées dans mon mémoire sur la densité des gaz. L'augmentation de poids qu'il avait subie représentait le poids de l'air qui était sorti du vase.

On répétait ces expériences pour des pressions très-différentes établies dans le réservoir.

Par cette manière d'opérer, on tenait compte, à la fois, des anomalies que la compressibilité du gaz présente par rapport à la loi de Mariotte, et des changements de capacité que subit le réservoir par les variations de la pression intérieure. Je vais donner ici les résultats numériques de l'une des deux séries d'expériences que j'ai faites sur l'air atmosphérique.

	I.	II.	III.
	mm.	mm.	mm.
Pression initiale en colonne mercurielle à 0°......	7891,51	5479,32	1358,81
Pression finale..............................	7439,95	5073,17	923,66
Pression moyenne d'écoulement.................	7665,73	5276,24	1141,23
Température du réservoir à air................	3°,90	3°,96	3°,97
Poids du gaz sorti...........................	22gr,816	20gr,422	21gr,757
Poids du gaz qui sort pour une diminution de pression de 1mm...............................	0,050527	0,050282	0,049999
Poids du gaz qui sortirait pour une diminution de pression de 1mm, si le gaz était à 0°............	0,0512692	0,0510252	0,0507255.

Ces déterminations du poids de l'air qui produit une variation de 1mm dans la force élastique du gaz renfermé dans le réservoir sous les différentes pressions, montrent clairement les écarts que l'air atmosphérique présente parrapport à la loi de Mariotte. Elles viennent donc confirmer les résultats que j'ai publiés précédemment sur ce sujet. Dans mes premières expériences, le gaz était renfermé dans des tubes assez étroits, et l'on pouvait craindre que les anomalies observées ne soient produites par une action condensante des parois. Cette objection ne peut pas être faite contre les expériences actuelles, qui ont lieu dans un vase dont toutes les dimensions sont considérables; mais une partie des écarts est dissimulée par l'augmentation de capacité que le vase acquiert sous l'influence de la pression intérieure.

Soit π le poids de l'air atmosphérique sec qui remplit notre réservoir à 0° et sous une pression h, on peut poser

$$\pi = Ah + Bh^2 + Ch^3,$$

A, B, C étant des coefficients constants, qu'il faut déterminer à l'aide des expériences précédentes. On déduit de cette équation

$$\frac{d\pi}{dh} = A + 2Bh + 3Ch^2;$$

$\frac{d\pi}{dh}$ peut être considéré comme égal au poids p du gaz sorti pour une diminution de pression $dh = 1^{mm}$, et qui est donné dans le tableau précédent.

On aura donc les trois équations

$$p = A + 2Bh + 3Ch^2,$$
$$p' = A + 2Bh' + 3Ch'^2,$$
$$p'' = A + 2Bh'' + 3Ch''^2,$$

dans lesquelles

$$h = 7665{,}73 \;\ldots\ldots\; p = 0^{gr.}{,}0512692,$$
$$h' = 5276{,}24 \;\ldots\ldots\; p' = 0{,}0510252,$$
$$h'' = 1141{,}23 \;\ldots\ldots\; p'' = 0{,}0507255.$$

Des trois équations précédentes, on tire

$$3C = \frac{p(h'-h'') - p'(h-h'') + p''(h-h')}{h'(h+h'')(h-h'') - h(h'+h'')(h'-h'') - h''(h+h')(h-h')},$$

$$2B = -\frac{p(h'+h'')(h'-h'') - p'(h+h'')(h-h'') + p''(h+h')(h-h')}{h'(h+h'')(h-h'') - h(h'+h'')(h'-h'') - h''(h+h')(h-h')},$$

$$A = p - 2Bh - 3Ch^2.$$

En calculant numériquement ces valeurs au moyen des données précédentes, on trouve

$$\log A = \bar{2},7047569,$$
$$\log B = \bar{8},3347796,$$
$$\log C = \overline{12},8104189,$$

B et C devant être pris positivement dans la formule

$$\pi = Ah + Bh^2 + Ch^3.$$

On peut donc calculer, à l'aide de cette formule, le poids π de l'air à zéro qui remplit le réservoir sous une pression quelconque h. Si le réservoir est à la température θ, le poids du gaz qui le remplit sera $\frac{\pi}{1+\alpha\theta}$, α étant le coefficient de di-

latation de l'air sous la pression h. J'ai fait voir (tome I, page 96) que ce coefficient de dilatation change avec la pression. J'ai calculé, d'après mes anciennes expériences, une formule empirique qui donne la valeur de ce coefficient pour les diverses pressions. Soient α_0 le coefficient de dilatation de l'air sous une pression de 1 mètre de mercure, α_1 ce coefficient sous la pression P exprimée en mètres de mercure, on peut poser

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_0} = 1 + A(P - 1),$$

A étant un coefficient indéterminé, qu'il faut déduire des expériences.

Or, dans mon mémoire sur la dilatation des gaz (tome I, page 110, on trouve les résultats suivants donnés par l'expérience :

Pression à 0°.	Coefficient de dilatation.
m	
0,760	0,0036650,
1,685	0,0036780,
2,1442	0,0036894,
3,6556	0,0037091.

Posons $P = 1$, $\alpha_0 = 0,0036669$; $P = 3,6556$, $\alpha_1 = 0,0037091$.
De la formule précédente on déduit $\log A = \bar{3},6182089$,
$\log \alpha_0 = \bar{3},5645066$.

A l'aide de cette formule, j'ai calculé le tableau suivant, qui m'a servi ensuite dans le calcul de mes expériences.

P.	(P—1).	α_1.
m		
1,0	0,0	0,0036686,
1,5	0,5	36762,
2,0	1,0	36838,
2,5	1,5	36914,
3,0	2,0	36991,
3,5	2,5	37067,

p.	(p — 1).	α_1.
m		
4,0	3,0	0,0037143,
4,5	3,5	37219,
5,0	4,0	37295,
5,5	4,5	37372,
6,0	5,0	37448,
6,5	5,5	37524,
7,0	6,0	37600,
7,5	6,5	37676,
8,0	7,0	37753,
8,5	7,5	37829,
9,0	8,0	37905,
9,5	8,5	37981,
10,0	9,0	38057.

Je ferai remarquer que ce tableau n'est probablement pas très-exact pour les plus hautes pressions, parce que celles-ci se trouvent trop en dehors des limites des données expérimentales qui ont servi à calculer la formule d'interpolation; mais l'erreur qui peut en résulter dans nos expériences doit être négligeable, parce que la température de l'air dans le réservoir est toujours peu élevée.

Le point le plus délicat de l'appareil est l'ajustement du serpentin du bain d'huile au calorimètre. Il faut que cet ajustement soit tel que le gaz n'éprouve pas une perte de chaleur sensible, depuis sa sortie du bain d'huile où il s'est échauffé, jusqu'à son entrée dans le calorimètre auquel il doit abandonner la totalité de sa chaleur. Ou bien, l'ajustement doit être tel qu'il soit possible de déterminer la perte de chaleur que le gaz éprouve en le traversant. J'ai vainement cherché à réaliser cette dernière condition. Un thermomètre que l'on place dans la tubulure au milieu du courant gazeux, n'en indique pas la véritable température,

parce qu'il est influencé par le rayonnement ambiant, qui est alors très-inégal dans les diverses directions. D'ailleurs, dans ce cas, la longueur de la tubulure qui n'est ni dans le bain d'huile, ni dans le calorimètre, devient importante, et la perte de température du gaz devient très-notable. J'ai préféré chercher un ajutage pour lequel la perte de chaleur fût insignifiante et, par suite, négligeable, en m'assurant d'ailleurs par des expériences directes que ce résultat était réellement atteint.

Après bien des tâtonnements, je me suis arrêté à la disposition suivante :

La tubulure conique qui est appliquée sur la paroi verticale du vase qui fait bain d'huile, a pour but d'envelopper d'huile chaude l'extrémité du serpentin jusqu'à l'orifice même du calorimètre. La petite partie du serpentin qui sort de la tubulure conique n'a que 1 centimètre de longueur, et elle a été fort amincie. On l'engage dans un petit bouchon de liége, très-sec, que l'on ajuste dans la tubulure du calorimètre : ce bouchon est entaillé, comme le montre la figure 10, de sorte qu'il ne s'appuie contre les parois de la tubulure du calorimètre que suivant un anneau de très-petite largeur. Sur l'extrémité, très-amincie, du bouchon, j'engage une petite tubulure de verre, extrêmement mince, qui dirige immédiatement le courant gazeux vers le milieu de la grande boîte du calorimètre, et l'empêche d'arriver au contact de la tubulure en laiton, laquelle ne communiquerait pas toute sa chaleur acquise à l'eau du calorimètre. Le bouchon est d'ailleurs entaillé à son gros bout, suivant une petite cavité dans laquelle s'engage exactement l'extrémité de la tubulure conique du vase. De toutes les dispositions que

j'ai essayées, c'est celle qui a donné au courant gazeux la plus petite perte de chaleur; et je citerai bientôt les expériences desquelles on peut conclure que cette perte est négligeable, quand le courant a une vitesse suffisante.

J'ai voulu m'assurer d'abord si le courant gazeux, en traversant le serpentin du bain d'huile, se met en équilibre de température avec l'huile qui l'environne. A cet effet, avant que le serpentin fût définitivement fixé dans le vase, j'ai soudé son extrémité au bas d'un tube vertical *ab* en laiton (fig. 12), de 1 centimètre de diamètre intérieur, et dont l'extrémité supérieure *b*, ouverte, dépassait le couvercle du bain d'huile; sur le côté de ce tube vertical on a soudé un petit tube incliné *ef*, qui traversait la tubulure conique du vase. Un thermomètre à mercure, rigoureusement comparé à celui du bain d'huile, était maintenu, au moyen d'un bouchon, dans l'axe du tube *ab*, et son réservoir se trouvait à la hauteur du tube *ef*. Le bain d'huile ayant été porté à une certaine température que l'on maintenait stationnaire, on notait les indications simultanées des deux thermomètres, et l'on s'assurait de leur parfait accord. Puis on faisait passer dans le serpentin un courant gazeux, dont on augmentait successivement la vitesse, et on continuait l'observation des thermomètres. Ces observations ayant été faites à des températures différentes, qui ont été portées jusqu'à 300°, on a reconnu que, même avec des vitesses qui surpassaient les plus grandes que j'aie données au courant dans mes expériences sur les chaleurs spécifiques, les températures simultanées des deux thermomètres n'ont jamais différé de plus de 3 à 4 dixièmes de degré.

J'ai voulu reconnaître ensuite si le gaz, en traversant le

calorimètre, se dépouillait complétement de son excès de chaleur, et sortait finalement à la même température que l'eau ambiante. Pour cela j'ai placé, à plusieurs reprises, pendant mes expériences sur la chaleur spécifique de l'air, dans la tubulure qui surmonte la dernière boîte du calorimètre, un thermomètre à petit réservoir sphérique, et j'ai comparé ses indications avec celles que donnait simultanément le thermomètre plongé dans l'eau du calorimètre.

Voici les résultats que j'ai obtenus avec différentes vitesses données au courant gazeux. Le bain d'huile est chauffé à 200° environ; le temps est compté à partir du commencement de l'écoulement.

1re EXPÉRIENCE.

L'écoulement a lieu sous une pression de $0^m,10$ de mercure, mesurée sur le petit manomètre MNM', ce qui correspond à un écoulement de 15 gr. par minute.

	Thermomètre plongé dans l'eau du calorimètre.	Thermomètre à petit réservoir maintenu dans la tubulure, à la sortie du courant gazeux.
0	10°,294	»
2'	12°,339	12°,500
5'	15°,652	15°,736
6'	16°,734	16°,749
8'	18°,856	18°,853
10'	20°,964	20°,919.

2e EXPÉRIENCE.

Le manomètre marque $0^m,20$; l'écoulement est de 23 gr. par minute.

0	»	»
1'	10°,93	10°,95
2'	12°,64	12°,63
3'	14°,34	14°,26
4'	15°,99	15°,89
5'	17°,62	17°,58
6'	19°,09	19°,07
7'	20°,83	20°,76.

3e EXPÉRIENCE.

Le manomètre marque 0m,25; l'écoulement est de 27 gr. par minute.

	Thermomètre plongé dans l'eau du calorimètre.	Thermomètre à petit réservoir maintenu dans la tubulure à la sortie du courant gazeux.
0'	»	»
1'	10°,10	10°,07
2'	12°,00	11°,92
3'	13°,53	13°,71
4'	15°,67	15°,68
5'	17°,44	17°,40
6'	19°,17	19°,11.

4e EXPÉRIENCE.

Le manomètre marque 0m,350; l'écoulement est de 33 gr. par minute.

0'	»	
2'	12°,81	13°,07
3'	15°,10	15°,26
4'	17°,33	17°,46
5'	19°,52	19°,61
6'	21°,69	21°,69
7'	23°,81	23°,70.

On voit que, pour les plus grandes vitesses données au courant gazeux dans mes expériences, on ne constate jamais sur les deux thermomètres des différences qui dépassen 0°,2. Ces différences sont complétement négligeables.

J'ai donc admis : 1° que le gaz prenait dans le bain d'huile la température indiquée par le thermomètre de ce bain; 2° qu'il entrait avec cette température dans le calorimètre 3° enfin, qu'à chaque instant le gaz qui sortait du calorimètre se trouvait à la température indiquée au même moment par le thermomètre du calorimètre. De ces trois hypothèse la première et la troisième me paraissent justifiées par les expériences que je viens de décrire. Quant à la seconde, qui

revient à dire que le gaz ne subit aucune perte de température pendant son passage depuis le bain d'huile jusqu'au calorimètre, à travers l'ajutage, extrêmement court et mauvais conducteur de la chaleur, il est plus difficile de la démontrer par des expériences directes, mais on peut la conclure des considérations que je vais développer.

Il est évident qu'il y a toujours une légère perte au moment de ce passage, et que la totalité de la chaleur prise par le gaz dans le bain d'huile n'est pas abandonnée au calorimètre ; mais la perte doit être d'autant plus considérable, toutes choses égales d'ailleurs, que le courant gazeux est moins rapide. D'après cela, j'ai fait dans les conditions suivantes une longue série d'expériences dont je détaillerai les résultats tout à l'heure. Le bain d'huile étant maintenu à peu près à la même température, je faisais passer des quantités à peu près égales d'air, mais avec des vitesses très-différentes, et je calculais la valeur de la chaleur spécifique de l'air à l'aide des éléments qui m'étaient fournis par chaque expérience. J'ai reconnu ainsi que les chaleurs spécifiques trouvées pour les courants d'air peu rapides sont d'autant plus faibles que le courant est plus lent. Les différences sont très-considérables pour les petites vitesses. Mais, à partir d'une certaine vitesse, les chaleurs spécifiques trouvées ne varient plus sensiblement; et l'on peut ensuite augmenter considérablement cette vitesse, la doubler et la tripler, sans que l'on observe un accroissement du nombre trouvé pour la chaleur spécifique. En donnant au gaz une vitesse encore plus grande, on trouverait que la chaleur spécifique commence à décroître ; mais, alors, on constate que le gaz sort du calorimètre avec un excès de température.

On peut admettre que, entre les limites de vitesse qui n'amènent pas de différences dans les valeurs trouvées pour la capacité calorifique du gaz, la perte de chaleur qu'il éprouve, au moment de son passage du bain d'huile au calorimètre, est complétement négligeable. Cette circonstance ne se présente plus quand on donne plus de longueur au raccord, ou qu'on le compose de matières conduisant bien la chaleur.

Je vais décrire maintenant la manière dont chaque opération est conduite.

Le bain d'huile ayant été amené au degré de chaleur fixé d'avance, on règle la flamme qui le chauffe de manière à maintenir la température à peu près stationnaire. En général, on laisse au bain d'huile une marche de température légèrement ascendante, afin que celle-ci devienne plus tard stationnaire pendant le passage du courant gazeux. Les agitateurs du bain d'huile et du calorimètre reçoivent un mouvement parfaitement régulier et constant pendant toute l'expérience, par l'intermédiaire d'une bielle mue par la machine à vapeur. On note exactement la température et la force élastique du gaz dans le réservoir.

On commence alors les observations sur le calorimètre. On note d'abord, pendant dix minutes, la variation de température que subit le calorimètre sous l'influence seule des causes extérieures. Ces causes sont : 1° le réchauffement, ou le refroidissement, occasionné par l'air ambiant, dont la température est donnée par un thermomètre ayant son réservoir dans le voisinage du calorimètre. L'effet produit est proportionnel à la différence entre la température θ du calorimètre et celle de l'air ambiant; il peut donc être représenté par $A(\theta - t)$, A étant un coefficient constant.

2° Le réchauffement que le calorimètre éprouve de la part des écrans qui le préservent du rayonnement direct du bain d'huile, et surtout par voie de conductibilité le long de l'ajutage qui relie le serpentin du bain d'huile au calorimètre. On peut admettre que cette cause perturbatrice exerce une action sensiblement constante pendant toute la durée d'une même expérience, parce qu'elle ne dépend que de l'excès de température du bain d'huile sur le calorimètre, et que cet excès varie peu dans une même expérience.

3° L'échauffement que le mouvement de l'agitateur produit dans l'eau. Cet échauffement reste également constant pour le même temps, parce que les agitateurs se meuvent avec la même vitesse pendant toute la durée d'une expérience.

L'effet produit par ces deux dernières causes réunies peut donc être représenté par une constante K. On peut admettre que, pendant les dix minutes, la différence de température du calorimètre et de l'air ambiant est restée constante et égale à celle qu'on obtient en retranchant la moyenne t des deux températures de l'air au commencement et à la fin des dix minutes, de la moyenne θ des températures du calorimètre au commencement et à la fin du même temps. Si $\Delta\theta$ représente le dixième de la variation de température qu'a subie le calorimètre pendant les dix minutes, on peut poser, pour exprimer le refroidissement pendant une minute,

$$\Delta\theta = A(\theta - t) + K. \qquad (1)$$

A la fin de la dixième minute, on ouvre le robinet R et l'on tourne la vis régulatrice de manière à obtenir une certaine pression, préalablement arrêtée sur le petit manomètre, et que l'on maintiendra constante pendant toute la durée de

l'écoulement. Le courant gazeux traverse alors l'appareil avec une vitesse uniforme; on note, de minute en minute, la température du calorimètre, celle du bain d'huile, enfin celle de l'air ambiant. Lorsque la quantité de gaz écoulée paraît suffisante, on ferme le robinet, et l'on continue à observer, de minute en minute, les températures du calorimètre et de l'air ambiant pendant trois minutes, afin d'être sûr que l'équilibre de température s'est établi dans toutes les parties du calorimètre.

On procède alors à une nouvelle observation finale pendant dix minutes, pour constater la variation de température que subit le calorimètre sous l'influence des causes perturbatrices, dans les nouvelles conditions qui viennent de s'établir. Soient $\Delta\theta$ la variation moyenne de température que le calorimètre a éprouvée pendant une minute durant cette dernière période, θ' et t' les températures moyennes du calorimètre et de l'air ambiant, on aura encore

$$\Delta\theta' = A(\theta' - t') + K, \qquad (2)$$

les constantes A et K étant les mêmes que dans l'équation (1). Par la combinaison des équations (1) et (2), on calcule les valeurs numériques des constantes. On se sert ensuite de la formule générale, ainsi déterminée, pour calculer, de minute en minute, pendant la durée du courant gazeux, la variation de température que le calorimètre a dû subir par l'effet des causes perturbatrices. On admet pour cela que la température du calorimètre ne varie pas pendant chacune de ces minutes, et qu'elle est égale à la moyenne de celles que l'on a observées au commencement et à la fin de cette minute. On fait la même hypothèse sur la température de l'air am-

biant, qui ne change que très-peu dans cet intervalle. Enfin, en ajoutant toutes ces variations partielles, on obtient une somme $\Sigma\Delta\theta$, qu'il faut retrancher de l'élévation totale de température observée sur le calorimètre, pour obtenir l'effet produit par le courant de gaz chaud.

Soient P le poids du gaz qui a traversé l'appareil;
T l'excès moyen de température du bain d'huile sur le calorimètre, que nous apprendrons bientôt à calculer;
θ la température initiale du calorimètre;
θ' sa température finale;
M la valeur totale en eau du calorimètre;
enfin x la chaleur spécifique du gaz par rapport à celle de l'eau prise pour unité;

nous aurons

$$PxT = M(\theta' - \theta - \Sigma\Delta\theta).$$

J'ai cru nécessaire de m'assurer, par des expériences directes, jusqu'à quel point on peut admettre que la formule $\Delta\theta = A(\theta - t) + K$ représente l'effet thermométrique produit sur le calorimètre par les causes perturbatrices pendant chaque minute, quand les constantes A et K ont été calculées d'après les données fournies par les deux périodes initiale et finale, comme je l'ai dit plus haut.

A cet effet, j'ai disposé l'appareil comme pour les expériences véritables. Je commençais par noter les éléments de la variation produite pendant une première période de dix minutes; puis je faisais passer une certaine quantité de gaz chaud pour réchauffer le calorimètre. Après avoir attendu quelques minutes pour être certain que l'équilibre s'était établi, je suivais la variation de température du calorimètre, sous l'influence seule des causes perturbatrices, pendant une seconde période de dix minutes. Je réchauffais de nouveau le calorimètre en y faisant circuler une nouvelle quantité de

gaz; puis j'observais le changement de température qu'éprouvait le calorimètre par les causes ambiantes pendant une troisième période de dix minutes. Je continuais ainsi jusqu'à ce que j'eusse obtenu une variation totale de température, à peu près égale à celle qui se manifestait dans les expériences ordinaires sur la chaleur spécifique.

Je calculais les valeurs des constantes A et K à l'aide des données obtenues dans la première et dans la dernière périodes; puis, avec la formule ainsi déterminée, je calculais les variations de température que le calorimètre avait dû subir pendant les périodes intermédiaires, et je les comparais avec celles qui avaient été observées réellement. Voici quelques-unes de ces comparaisons:

Dans l'une de ces expériences, on a eu, le bain d'huile étant chauffé à 110°,

1re période $\Delta\theta = 0^p,687$, $\Delta\theta$ est donné en divisions arbitraires de l'échelle thermométrique, chaque division exprimant environ $\frac{1}{20}$ de degré centigrade.

1re période		$\theta = 8^\circ,00$,	$t = 12^\circ,62$,
2e période	$\Delta\theta = 0^p,560$,	$\theta = 9^\circ,85$,	$t = 12^\circ,90$,
3e période	$\Delta\theta = 0^p,387$,	$\theta = 11^\circ,76$,	$t = 13^\circ,10$,
4e période	$\Delta\theta = 0^p,268$,	$\theta = 13^\circ,31$,	$t = 13^\circ,26$.

Je calcule les constantes de la formule $\Delta\theta = A(\theta - t) + K$ à l'aide des données de la première et de la dernière périodes, et j'obtiens $A = 0,0897$, $K = 0,1720$.

Si maintenant, avec cette formule, on calcule les variations de température qui ont dû avoir lieu pendant la seconde et la troisième période, on trouve

2e période $\Delta\theta = 0^p,544$ au lieu de $0^p,560$ donné par l'observation;
3e période $\Delta\theta = 0^p,391$ » $0^p,387$ » »

Dans une autre expérience où le bain était chauffé à 250°, on a eu

1re période	$\Delta\theta = 1°,135$,	$\theta = 6°,50$,	$t = 6°,40$,
2e période	$\Delta\theta = 0°,957$,	$\theta = 8°,90$,	$t = 6°,50$,
3e période	$\Delta\theta = 0°,820$,	$\theta = 10°,17$,	$t = 6°,53$,
4e période	$\Delta\theta = 0°,570$,	$\theta = 13°,25$,	$t = 6°,49$,
5e période	$\Delta\theta = 0°,380$,	$\theta = 15°,38$,	$t = 6°,45$.

Les constantes de la formule étant calculées à l'aide des éléments fournis par la première et par la cinquième périodes, on a $A = 0,0855$, $K = 1,143$.

Si, maintenant, on calcule les valeurs $\Delta\theta$ qui correspondent aux autres périodes, à l'aide de la formule, on trouve

2e période	$\Delta\theta = 0,938$	au lieu de	0,957,
3e période	$\Delta\theta = 0,832$	»	0,820,
4e période	$\Delta\theta = 0,565$	»	0,570.

On peut conclure de ces expériences que la formule $\Delta\theta = A(\theta - t) + K$, dont les constantes ont été calculées, pour chaque expérience, d'après les éléments observés pendant la première et la dernière périodes, peut être employée, avec toute confiance, pour calculer les effets produits par les causes perturbatrices pendant le temps où le courant gazeux traverse l'appareil. Il est nécessaire, néanmoins, de faire sous ce rapport une réserve, car il se présente ici une cause d'incertitude que j'ai vainement cherché à éliminer, et dont je n'ai pas réussi à calculer les effets avec précision. Pendant la première et la dernière périodes de l'expérience, on observe les variations de température sous l'influence du milieu ambiant et de la chaleur qui lui arrive par conductibilité, suivant l'ajutage qui le relie au bain d'huile. La première de

ces causes agit d'une manière parfaitement semblable lorsque l'appareil est parcouru par le courant gazeux; mais il n'en est pas de même de la seconde. En effet, quand le gaz ne passe pas dans le calorimètre, l'une des extrémités de l'ajutage est à la température du bain d'huile, tandis que la température de la seconde extrémité doit se rapprocher de celle du calorimètre; le flux calorifique a lieu par suite de cette différence de température. Quand le gaz traverse l'appareil, toute la petite tubulure en cuivre de l'ajutage est à la température du gaz entrant, c'est-à-dire à la température du bain d'huile, et l'excès de la quantité de chaleur qu'elle possède à un moment quelconque, relativement au premier cas, lui est nécessairement fourni par le courant gazeux, qui doit subir, par ce fait, un léger abaissement de température. On ne peut donc pas admettre que la valeur de K soit la même dans les deux cas. Lorsque le courant gazeux est rapide, la perte de chaleur que le gaz subit par cette cause doit être extrêmement petite, car le gaz n'a à fournir que la déperdition de chaleur que la tubulure éprouve à travers le petit bouchon, qui est très-mauvais conducteur de la chaleur. Mais quand le courant gazeux est lent, cette perte n'est probablement pas négligeable, et c'est à cette cause qu'il faut attribuer, en grande partie, la différence que l'on observe entre les valeurs de la chaleur spécifique, suivant qu'on la détermine avec un courant gazeux rapide ou avec un courant lent.

Il est certain que cette cause doit rendre la chaleur spécifique trop faible; mais je n'ai trouvé aucun moyen qui permît d'évaluer, même approximativement, l'importance de cette erreur. La disposition que j'ai donnée à l'ajutage avait pour effet de la rendre aussi petite que possible, et je pense que

l'on peut conclure que, entre les limites de vitesse du courant gazeux que j'ai employées dans les expériences définitives, l'erreur est complétement négligeable; car, autrement, la valeur de la chaleur spécifique d'un même gaz ne resterait pas sensiblement constante quand on fait varier considérablement sa vitesse d'écoulement, en restant toutefois entre les limites indiquées.

Le bain d'huile qui donne au gaz sa température initiale, et le calorimètre qui lui enlève ensuite son excès de chaleur pour le ramener à une température également déterminée, doivent être maintenus dans une agitation continuelle. De plus, cette agitation doit être parfaitement régulière et uniforme, afin que l'on puisse éliminer, du résultat donné immédiatement par l'expérience, la portion de chaleur qui est développée par l'agitation de l'eau. Pour obtenir ce résultat, je me suis servi de la disposition suivante : Un axe horizontal établi près du plafond du laboratoire reçoit, par l'intermédiaire d'une courroie, un mouvement uniforme de l'arbre du volant de la machine à vapeur. Il porte plusieurs poulies de diamètres différents, sur l'une desquelles s'enroule une corde à boyau qui communique le mouvement à la roue R des figures 1 et 2, planche II. Aux deux extrémités de l'axe de cette roue sont montées deux bielles *ab, a'b'* sur lesquelles on fixe, à des distances variables du centre de rotation, les pignons *cd, c'd'* qui tirent les fils attachés aux tiges des agitateurs. Afin que le plan dans lequel s'exécute la rotation de la roue R puisse être amené facilement en coïncidence avec le plan suivant lequel les agitateurs doivent se mouvoir, les montants *ef, e'f'* qui supportent l'axe de la roue R peuvent prendre deux mouvements, le premier de glissement suivant la console en fer à coulisse *xyz* qui est scellée dans le mur, et qui

permet de déplacer le plan vertical de rotation de la roue R; et un second mouvement autour de l'axe horizontal *op*, qui permet de donner la tension convenable à la corde à boyau qui passe sur les poulies. Une fourchette à queue *suu'*, glissant dans un anneau *v* qui est lui-même mobile le long de la tige *pq* scellée dans le mur, arrête l'axe de la roue R dans la position convenable.

On comprendra facilement qu'à l'aide de ce système, on peut faire mouvoir plusieurs agitateurs à la fois, en donnant à chacun d'eux l'amplitude d'oscillation convenable, et une vitesse parfaitement constante et facile à régler dans chaque expérience (1).

Afin de faire mieux comprendre la manière de calculer chaque expérience définitive, au moyen des données fournies par l'observation, je rapporterai ici le tableau de l'une de ces expériences sur l'air atmosphérique, avec tous les détails du calcul numérique.

Les données des deux thermomètres à échelle arbitraire sont :

ermomètre du calorimètre; le zéro est à $65^p,2$; le degré centigrade vaut $19^p,404$, dont log = 1,2880122

ermomètre du bain d'huile; le zéro est à $31^p,4$; le degré centigrade vaut $3^p,0537$, dont log = 0,4848260.

---

(1) La fig. 19, planche I, représente une coupe verticale de la lampe à gaz que j'emploie pour chauffer les bains d'huile et les maintenir à une température stationnaire. Le gaz arrive par la tubulure *mn* et se rend dans le petit réservoir V, qui sert de pied à la lampe. De ce réservoir partent deux tubes : le premier communique à un bec à couronne *c* et à courant d'air intérieur; le second amène le gaz à un anneau extérieur *ab*, de 10 centimètres de diamètre, percé de petits trous. Les deux tubes de communication portent, chacun, un robinet *r*, *r'*, qui sert à régler la hauteur des flammes. Une petite cheminée de tôle accélère le courant d'air.

Pour chauffer le bain d'huile, on allume les deux couronnes; mais, pour le maintenir à la température stationnaire, le feu de la couronne intérieure suffit ordinairement.

EXPÉRIENCE SUR LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DE L'AIR.

	(1) Temps exprimé en minutes.	(2) Divisions marquées par le thermomètre du calorimètre.	(3) Moyennes de ces divisions.	(4) Divisions marquées par le thermomètre du bain d'huile.	(5) Moyennes de ces divisions.	(6) Températures de l'air ambiant.	(7) Moyennes de ces températures.
en 10'....6p,80..........	0	251,0				8°,30	
			254,4 = 9°,75				8°,52
en 1'....0p,680.........	10	257,8				8,75	
Commencement de l'écoulement	10	257,8		659,4		8,75	
			266,50		659,20		8,75
	11	275,2		659,0		8,75	
			286,10		658,60		8,70
	12	297,0		658,2		8,65	
			307,65		658,10		8,68
	13	318,3		658,0		8,70	
			328,80		657,80		8,70
	14	339,3		657,6		8,70	
			349,80		657,45		8,70
	15	360,3		657,3		8,70	
			370,75		657,35		8,70
	16	381,2		657,4		8,70	
			391,25		657,30		8,70
	17	401,2		657,2		8,70	
			411,40		657,05		8,70
	18	421,6		656,9		8,70	
			431,50		656,95		8,70
	19	441,4		657,0		8,70	
			451,20		657,10		8,72
Fin de l'écoulement..........	20	461,0	3594,90...15°,16	657,2	Moy 657,69	8,75	
			461,95				8,75
	21	462,9				8,75	
			462,65				8,80
	22	462,4				8,85	
			462,15				8,90
	23	461,9				8,95	
			461,82				9,02
	24	461,75	5443,47			9,10	122,52
en 10'...3p,45..........	24	461,75				9,10	
			460,02 = 20°,34				9,23
en 1'...0p,345.........	34	458,3				9,35	

DONNÉES DU RÉSERVOIR A AIR.

		Avant l'écoulement.	Après l'écoulement.
Hauteur du baromètre réduite à 0°......................	$H_0 =$	764,73	764,80
Température de l'air du réservoir........................	θ	5°,74	5°,77
Excès de pression indiqué par le manomètre, réduit à 0°.....	h	4547,40	1485,56
Pression totale du gaz, réduite à 0°......................	$H + h$	5312,13	2250,36

Calculons d'abord le poids de l'air qui s'est écoulé à travers les appareils pendant l'expérience. Pour cela, il faut connaître le poids de l'air qui remplissait le réservoir avant

l'écoulement, et le poids de celui qui y reste après. Ces deux poids se calculent à l'aide de la formule

$$\pi = Ah + Bh^2 + Ch^3.$$

Pour le gaz qui remplit le réservoir au commencement, on a, si ce gaz est à 0°,

$$h = 5312{,}13,$$

log A.....	$\bar{2}$,7047569	
log 5312,13	3,7252678	
	2,4300247.....	269,169 gr.
log B......	$\bar{8}$,3347796	
2 log 5312,13	7,4505356	
	$\bar{1}$,7853152.....	0,610
log C.....	$\overline{12}$,1804189	
3 log 5312,13	11,1758034	
	$\bar{1}$,3562223.....	0,227
		270,006.

Ce gaz n'est pas à 0°, mais à 5°,74. Le coefficient de dilatation de l'air sous la pression de 5^m,3 est 0,003732, d'après la table de la page 71. On a donc pour le véritable poids du gaz

$$\frac{270^{gr.},006}{1 + 0{,}003732 \,.\, 5^{\circ}{,}74},$$

log 270,006 gr......	2,4313735
log 1,021422.....	0,0092044
	2,4221691, correspondant à 264,344.

Ainsi le poids de l'air sec contenu dans le réservoir avant l'écoulement est de.........	264,344 gr.
On calculera, de même, le poids de l'air qui reste après l'écoulement; on le trouvera de	111,776
Le poids du gaz qui s'est écoulé est donc....................................	152,568.

Les observations desquelles nous devons déduire la chaleur spécifique de l'air sont comprises entre la 10ᵉ minute,

commencement de l'écoulement du gaz, et la 24e minute, où l'on a commencé à noter le thermomètre du calorimètre, pour obtenir les éléments nécessaires au calcul des effets produits par les causes perturbatrices extérieures.

à la 10e minute, le thermomètre du calorimètre marquait....	$257^p,8$
à la 24e minute, il marque..............................	$461^p,75$.
Ce thermomètre est donc monté, pendant l'expérience, de....	$203^p,95$.

Ce réchauffement du thermomètre est dû à la chaleur abandonnée par le gaz qui traverse le calorimètre, et à celle qui est amenée par les causes perturbatrices extérieures. Les éléments nécessaires à la détermination de cette dernière sont fournis par les observations qui ont lieu pendant les dix premières minutes et pendant les dix dernières, le calorimètre étant, alors, uniquement soumis à ces causes perturbatrices.

Pendant chacune des dix premières minutes, le thermomètre du calorimètre a éprouvé un échauffement moyen de $0^p,680$ pour une différence de température, par rapport à l'air ambiant, de $9^o,75 - 8^o,52 = 1^o,23$; on posera donc

$$0,680 = -A.1^o,23 + K.$$

Pendant les dix dernières minutes, l'excès moyen de température de l'eau du calorimètre sur l'air ambiant a été de $20^o,34 - 9^o,23 = 11^o,11$, et il y a eu un refroidissement moyen de $0^p,345$ par minute. On aura donc

$$-0,345 = -A.11^o,11 + K.$$

De ces deux équations réunies, on tire

$$A = -0^p,1038, \qquad K = 0^p,808.$$

Ainsi l'équation qui donne l'échauffement produit sur le calorimètre par les causes extérieures, pour un excès de température $(\tau - t)$ du calorimètre sur l'air ambiant, sera

$$\Delta\theta = -0{,}1038\,(\tau - t) + 0{,}808.$$

A l'aide de cette formule, on calcule, pour chaque minute, la valeur de $\Delta\theta$ correspondant aux valeurs de $\tau - t$ déduites du tableau. A cet effet, on a inscrit dans la colonne 3 du tableau la température moyenne du calorimètre pendant chaque minute, et dans la colonne 7 la température moyenne, simultanée, de l'air ambiant. On obtient l'effet total produit par les causes perturbatrices pendant l'expérience, en faisant la somme algébrique des quantités $\Delta\theta$ ainsi calculées depuis la 10[e] jusqu'à la 24[e] minute. Mais il est plus simple de calculer cette correction totale par une seule opération numérique. Soient en effet $\Delta\theta$, $\Delta\theta'$, $\Delta\theta''$.... $\Delta\theta_n$ les échauffements successifs pendant la première, la seconde,..... la 9[e] minute; $(\tau - t)$, $(\tau' - t')$, $(\tau'' - t'')$.... $(\tau_n - t_n)$ les différences de température correspondantes, on aura

$$\Delta\theta = -0{,}1038\,(\tau - t) + 0{,}808,$$
$$\Delta\theta' = -0{,}1038\,(\tau' - t') + 0{,}808,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$\Delta\theta_n = -0{,}1038\,(\tau_n - t_n) + 0{,}808,$$

par suite $$\Sigma\Delta\theta = -0{,}1038\,(\Sigma\tau - \Sigma t) + n.0{,}808.$$

Pour avoir $\Sigma\tau$, je fais la somme des moyennes inscrites dans la colonne 3, j'en retranche $14 \times 65^{p},2$, puisque le zéro de ce thermomètre est à $65^{p},2$; enfin je divise par la valeur du degré sur ce thermomètre, laquelle est $19^{p},4094$;

Cela me donne $\Sigma\tau = 233{,}43$
on a d'ailleurs $\Sigma t = 122{,}52$

d'où $\Sigma\tau - \Sigma t = 110{,}91$ et $110{,}91 \times 0{,}1038 = 11^{p},512$;
d'ailleurs $14 \times 0{,}808 = 11^{p},312$

par suite $\Sigma\Delta\theta = 0^{p},200,$

qu'il faut ajouter à la différence de température observée

pour éliminer les causes perturbatrices. On a donc, pour le réchauffement opéré sur le calorimètre par le passage du gaz, 203^{D},95 + 0^{D},200 = 204^{D},150, qui correspondent à 10°,5181.

Cette quantité a besoin, néanmoins, de subir encore une petite correction, provenant de ce que la tige du thermomètre n'est pas entièrement plongée dans l'eau du calorimètre. La division correspondant à — 1°,3 se trouve au niveau de l'eau. Ainsi, à la dixième minute où le thermomètre marquait 9°,92, il y avait une colonne de mercure de 11°,22, qui, au lieu de se trouver à la température de l'eau, était à la température 8°,75 de l'air ambiant; elle était donc plus froide de 1°,17. Le thermomètre était donc trop bas de 11°,22 . $\frac{1,17}{6500}$ = 0°,0020; $\frac{1}{6500}$ représentant le coefficient de dilatation apparent du mercure dans le verre.

A la 24e minute, le thermomètre marquait 20°,42; une colonne de mercure correspondant à 21°,72 se trouvait donc à 9°,10, température de l'air ambiant, au lieu d'être à 20°,42. Le thermomètre était donc trop bas de

$$21,72 \cdot \frac{11^{\circ},32}{6500} = 0^{\circ},0376.$$

On tiendra compte de ces deux causes d'erreur en ajoutant au réchauffement 10°,5181 trouvé plus haut, 0°,0376 — 0°,0020 = 0°,0356, ce qui donne pour le réchauffement définitif produit par l'air, 10°,5537.

Dans la colonne (5) sont inscrites les températures moyennes du bain d'huile pendant chaque minute de la période d'écoulement du gaz. Si l'on en retranche les températures moyennes, simultanées, du calorimètre qui sont données

dans la colonne (3), on aura les excès moyens de la température du gaz entrant sur celle du gaz sortant du calorimètre pendant chaque minute; et l'on peut admettre, sans erreur sensible, que cet excès est constant pendant la durée d'une minute. Mais, comme la vitesse du courant gazeux est parfaitement constante dans le calorimètre, et que sa densité ne varie pas non plus, on peut prendre la moyenne des températures du bain d'huile, en retrancher la moyenne des températures du calorimètre, et admettre que la différence représente l'excès constant de température entre le gaz entrant et le gaz sortant du calorimètre, pendant toute la durée de l'écoulement.

La moyenne des températures du bain d'huile est de 657^p,69 sur son échelle arbitraire, laquelle correspond à 205°,09 dans les conditions où ce thermomètre se trouve placé; mais cette température doit être corrigée pour la portion de la tige qui n'est pas plongée dans l'huile; de plus, elle doit être ramenée au thermomètre à air. Cette double correction s'obtient, immédiatement, au moyen de la courbe que l'on a construite, ainsi que nous l'avons dit plus haut, page 63, d'après des expériences dans lesquelles on a comparé, directement, les températures du thermomètre à air avec celles du thermomètre à mercure placé dans les mêmes conditions que dans les expériences ordinaires. On a trouvé ainsi que cette température sur le thermomètre à air est de 207°,99. Comme la température moyenne du calorimètre entre la 10e et la 20e minute est 15°,16, on a

$$207°,99 - 15°,16 = 192°,83.$$

On a maintenant tous les éléments numériques nécessaires pour calculer la chaleur spécifique par la formule de la p. 81.

$$P x T = M(\theta' - \theta - \Sigma\Delta\theta),$$

$\log M$	2,8222695	$\log P = \log 152{,}568$	2,1834636
$\log(\theta' - \theta - \Sigma\Delta\theta) = \log 10{,}5537$	1,0234047	$\log T = \log 192{,}83$	2,2851746
	3,8456742		4,4686382
	4,4686382		
	$\bar{1}{,}3770360 = 0{,}23825.$		

Ainsi la chaleur spécifique de l'air atmosphérique, donnée par cette expérience, est 0,23825.

Toutes les expériences ont été calculées de cette manière.

Je vais donner maintenant les résultats des diverses séries d'expériences que j'ai faites pour fixer la valeur numérique de la chaleur spécifique de l'air atmosphérique. Je ferai remarquer que je ne me suis pas attaché à obtenir des valeurs constantes. Cela est facile, avec un appareil bien établi, car il suffit d'opérer dans des circonstances toujours identiques. On ne subit, alors, que les erreurs accidentelles des diverses opérations, et il est toujours facile de rendre ces erreurs très-petites en perfectionnant, et surtout en régularisant les observations. J'ai cherché, au contraire, à varier les circonstances autant que possible, sans introduire, toutefois, de causes notoires d'inexactitude, et j'ai déterminé, patiemment, les variations qui en résultaient pour la chaleur spécifique de l'air. Ce n'est que par cette méthode d'approximation successive, que l'on peut espérer déterminer, avec certitude, des éléments d'une nature aussi délicate que celle de la capacité calorifique des fluides élastiques, et que l'on peut évaluer, avec quelque précision, la valeur des erreurs constantes qui dépendent du procédé expérimental et des appareils. Il est souvent, théoriquement ou pratiquement, impossible de

se soustraire absolument à ces causes perturbatrices, mais il est ordinairement facile, soit de réaliser les conditions dans lesquelles ces erreurs se trouvent réduites à des valeurs numériques assez petites pour ne plus altérer sensiblement les résultats; soit de faire varier les circonstances de l'expérience, de manière à déterminer approximativement la loi empirique, suivant laquelle la grandeur de l'erreur constante varie, ce qui permet de calculer celle qui reste sur les résultats définitifs, ou, du moins, de fixer l'incertitude que ces résultats comportent.

J'ai prouvé, par des expériences directes (page 73), que tant que la vitesse du courant gazeux ne dépasse pas certaines limites, on peut admettre que l'air possède, au sortir du bain d'huile, exactement la température indiquée par le thermomètre qui plonge dans l'huile, et qu'au sortir du calorimètre, l'air est également en équilibre de température avec l'eau qui y est contenue. Toute l'incertitude de l'expérience porte donc sur l'évaluation de la température que présente le gaz au moment où il pénètre dans le calorimètre, et sur la détermination de la quantité de chaleur que ce vase reçoit du bain d'huile par conductibilité. Or, d'un côté, l'erreur qui résulte de cette incertitude est d'autant plus grande que la différence de température entre le bain d'huile et le calorimètre est elle-même plus considérable, et, de l'autre, l'erreur affecte d'autant plus la valeur de la chaleur spécifique trouvée, que la vitesse du courant gazeux est plus petite. Pour apprécier l'étendue de cette erreur, il faut donc faire varier entre de grandes limites, d'un côté la température du bain d'huile, et de l'autre la vitesse du courant gazeux, en ne dépassant pas, toutefois, la vitesse pour laquelle le gaz

cesse de se mettre en équilibre de température, successivement, avec le bain d'huile et avec l'eau du calorimètre.

J'omettrai seulement les nombreuses expériences que j'ai faites avec des modes différents d'ajustement du calorimètre au serpentin du bain d'huile. Ces expériences avaient pour objet de reconnaître l'ajustement pour lequel la chaleur spécifique de l'air acquérait sa plus grande valeur, et subissait les variations les plus faibles quand on changeait, soit la vitesse du courant gazeux, la température du bain d'huile restant constante, soit la température du bain d'huile en conservant au gaz la même vitesse. C'est à la suite de ces expériences préliminaires que je me suis arrêté à l'ajutage que j'ai décrit (page 72), comme étant celui qui ramenait l'effet des causes perturbatrices à sa moindre valeur (1).

---

(1) Dans le tableau n° I, on a

$\log M = 2,8220372$; valeur du degré du thermomètre du calorimètre $= 14^p,538$.

Dans le tableau n° II, on a pour les expériences 20, 21, 23, 24 et 25,

$$\log M = 2,8220372;\quad \text{valeur du degré} = 14^p,538;$$

et pour les autres,

$$\log M = 2,8222695;\quad \text{valeur du degré} = 19^p,404.$$

Dans le tableau n° III,

$\log M = 2,8222695$; valeur du degré du thermomètre du calorimètre $= 19^p,404$; excepté les expériences 1, 2, 3, où la valeur du degré $= 14^p,538$, et les expériences 4 et 5, où la valeur du degré $= 7^p,413$.

TABLEAU

NUMÉRO de l'expér.	PRESSION DU GAZ dans le réservoir en colonne mercurielle à 0°.		POIDS du gaz écoulé pendant l'expérience.	DURÉE de l'écoulement.	POIDS du gaz écoulé par minute.	TEMPÉRAT. du bain d'huile sur le thermomètre à air.	EXCÈS moyen de température du bain d'huile sur le calorimètre.	TEMPÉRATURES moyennes pendant les 10 minutes initiales	
	P_0	p_0						du calorimètre.	de l'air ambiant.
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
	mm	mm	gr.		gr.	°	°	°	°
1	4482,1	1605,1	144,45	44'	3,28	167,32	164,97	8,15	3,20
2	3731 5	1024 7	105 21	17	5 26	173 15	161 67	8 07	6 55
3	4373 2	1686 5	133 74	19	7 04	171 53	157 86	9 70	6 58
4	4408 7	1742 3	132 56	18	7 36	172 72	158 25	10 48	7 55
5	4915 3	2404 4	126 22	18	7 06	175 70	165 67	6 13	2 92
6	3876 9	1392 1	124 06	13	9 54	166 00	151 69	10 90	6 67
7	4097 3	1502 1	129 60	13	9 97	172 91	162 13	6 70	8 05
8	4279 5	1967 2	115 05	10	11 50	178 38	165 48	9 22	8 52
9	4308 4	1997 7	114 99	10	11 50	184 99	164 78	16 52	8 75
10	4283 0	1727 1	127 07	10	12 71	177 60	163 24	10 50	7 65
11	4285 7	1662 5	130 43	9	14 49	180 57	160 28	10 30	7 30
12	4881 4	2147 6	137 12	9	15 23	175 57	164 22	6 92	5 82
13	4537 02	2355 86	109 46	7	15 50	241 98	231 80	5 45	6 62
14	4881 14	3076 63	90 32	5	18 06	245 71	234 23	7 33	7 50
15	5323 45	2428 99	145 54	8	18 19	177 71	167 06	5 96	2 85
16	5235 91	2559 02	134 39	7	19 20	173 96	163 34	6 27	4 72
17	5148 16	1281 17	195 00	11	17 73	117 61	109 00	4 60	1 95
18	4918 96	1009 74	197 26	10	19 73	117 54	110 17	3 43	3 20
19	5208 54	1024 15	210 84	10	21 08	115 62	106 97	4 46	5 50
20	5639 61	1158 09	225 18	10	22 52	114 51	105 55	4 82	5 52
21	4874 73	974 08	195 757	9	21 75	119 83	111 82	3 94	3 90
22	5252 4	2721 9	127 47	6	21 25	181 24	168 88	8 50	4 15
23	5256 7	2657 7	130 96	6	21 83	180 90	170 89	5 07	3 68
24	5333 4	2655 2	134 70	5	22 94	180 72	166 94	9 10	5 55
25	5336 6	2501 4	142 65	6	23 78	167 77	156 75	6 96	5 50
26	5466 1	2641 0	142 03	5	28 41	182 55	168 71	9 32	5 35

N° I.

TEMPÉRATURES moyennes pendant les 10 minutes finales		COEFFICIENTS de la formule de correction.		ÉLÉVATION de température $\Delta\theta$ du calorimètre		VALEUR de la correction faite sur $\Delta\theta$.	CHALEUR SPÉCIFIQUE de l'air	
du calorimètre.	de l'air ambiant.	A	K	observée.	corrigée.		dans chaque expérience.	moyennes.
(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)
15°,70	3°,72	0,0647	0,525	7°,5661	7°,7377	+ 0°,1716	0°,22945	
14 64	6 85	0 0592	0 583	6 1561	5 8538	− 0 3023	0 22845	
17 41	6 93	0 0659	0 640	7 6245	7 4320	− 0 1925	0 23308	
18 21	7 45	0 0675	0 667	7 6232	7 4163	− 0 2069	0 23468	
13 67	3 20	0 0654	0 560	7 4596	7 3920	− 0 0676	0 23459	
17 54	6 72	0 0508	0 380	6 6066	6 6602	+ 0 0536	0 23492	
14 73	7 62	0 0632	0 535	7 7141	7 4129	− 0 3012	0 23419	0°,23285
16 52	8 75	0 0584	0 631	7 0193	6 7514	− 0 2679	0 23541	
23 47	9 12	0 0633	0 669	6 6617	6 7541	+ 0 0924	0 23662	
18 05	7 92	0 0646	0 594	7 4630	7 3901	− 0 0729	0 23650	
18 16	7 40	0 0663	0 634	7 7691	7 7153	− 0 0538	0 23614	
15 03	5 05	0 0592	0 375	8 0485	8 0658	+ 0 0173	0 23777	
15 02	6 97	0 0656	0 648	9 2789	9 0832	− 0 1957	0 23763	
15 70	7 30	0 0664	0 668	7 7450	7 6122	− 0 1328	0 23885	
14 50	3 35	0 0646	0 440	8 5498	8 6451	+ 0 0953	0 23603	
14 10	4 50	0 0633	0 388	7 7932	7 8389	+ 0 0457	0 23759	
11 92	2 35	0 0635	0 288	7 3907	7 5466	+ 0 1559	0 23569	
11 10	3 20	0 0580	0 253	7 6590	7 7055	+ 0 0465	0 23537	
12 55	5 38	0 0584	0 269	8 0132	7 9969	− 0 0163	0 23537	
13 14	5 40	0 0610	0 247	8 4982	8 5249	+ 0 0267	0 23809	
11 72	4 37	0 0581	0 257	7 7100	7 7504	+ 0 0404	0 23503	
16 12	4 20	0 0634	0 486	7 6417	7 7148	+ 0 0731	0 23789	
14 03	4 05	0 0690	0 528	8 0105	7 9965	− 0 0140	0 23718	
17 06	5 65	0 0674	0 475	7 9857	8 0700	+ 0 0843	0 23822	
14 96	5 65	0 0785	0 509	7 9287	7 9468	+ 0 0181	0 23692	
18 02	5 40	0 0601	0 438	8 4672	8 5661	+ 0 0989	0 23731	0 23707

TABLEAU

NUMÉRO de L'EXPÉR.	PRESSION DU GAZ dans le réservoir, en colonne mercurielle à 0°.		POIDS du gaz écoulé pendant l'expérience.	DURÉE de l'écoulement.	POIDS du gaz écoulé par minute.	TEMPÉRAT. du bain d'huile sur le thermomètre à air.	EXCÈS moyen de température du bain d'huile sur le calorimètre.	TEMPÉRATURES moyennes pendant les 10 minutes initiales	
	P_o	p_o						du calorimètre.	de l'air ambiant.
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
	mm	mm	gr.		gr.	°	°	°	°
1	4385,07	3777,80	30,105	25′	1,20	207,19	192,16	13,70	10,00
2	3700 31	2998 59	34 784	25	1 38	208 98	194 11	13 27	9 80
3	3768 89	3064 96	34 927	25	1 39	207 73	192 52	13 55	10 00
4	3734 78	2909 83	40 909	25	1 63	206 40	191 48	13 21	9 80
5	2907 47	2152 82	37 338	25	1 49	210 51	195 89	12 95	10 22
6	3702 85	2201 37	74 610	25	2 98	205 77	187 97	15 23	10 80
7	5186 94	3694 17	74 934	25	2 99	209 77	193 17	13 98	9 25
8	3822 10	2329 15	74 903	25	2 99	209 29	192 94	13 66	9 17
9	4583 98	3089 05	75 284	25	3 01	208 86	193 53	11 41	6 87
10	3174 45	1649 66	76 059	25	3 04	209 66	193 87	13 17	7 07
11	3610 58	2108 64	76 096	25	3 05	208 97	194 32	12 02	6 02
12	3938 42	2398 75	77 332	25	3 09	209 20	195 38	10 78	4 60
13	4471 62	2946 35	76 223	25	3 05	208 62	193 18	12 69	6 35
14	2944 10	1424 88	75 793	25	3 03	212 23	195 74	13 74	7 02
15	4697 68	3176 29	76 069	25	3 04	210 30	194 05	13 53	6 87
16	4499 46	2963 23	77 505	25	3 10	209 15	194 11	12 15	5 80
17	4478 12	2414 48	102 686	25	4 11	210 69	194 84	12 09	5 90
18	4950 14	2208 98	135 992	25	5 44	209 09	190 71	13 36	9 45
19	4546 00	1819 89	134 285	25	5 37	209 22	191 36	12 81	11 05
20	4958 56	3093 14	93 18	16	5 82	242 89	228 62	10 03	7 85
21	4124 25	1836 89	114 58	15	7 64	230 18	218 80	7 07	5 27
22	4452 65	1556 12	143 651	20	7 18	208 14	190 32	12 63	9 90
23	4859 47	2740 67	106 011	6	19 17	245 34	230 16	10 83	7 23
24	4575 54	2581 36	99 663	6	16 61	245 09	233 16	7 65	6 75
25	4863 69	2619 06	112 34	6	18 72	244 30	230 24	8 80	6 80

N° II.

TEMPÉRATURES moyennes pendant les 10 minutes finales		COEFFICIENTS de la formule de correction.		ÉLÉVATION de température Δθ du calorimètre		VALEUR de la correction faite sur Δθ.	CHALEUR SPÉCIFIQUE de l'air	
du calorimètre.	de l'air ambiant.	A	K	observée.	corrigée.		dans chaque expérience.	moyennes.
(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)
16°,39	10°,30	0,0941	0,846	2°,5220	1°,9445	− 0°,5775	0°,22399	
16 41	10 02	0 0822	0 820	2 9316	2 3417	− 0 5899	0 23034	
16 80	10 92	0 08703	0 877	3 0063	2 2969	− 0 7094	0 22687	
16 55	10 50	0 0924	0 817	3 1469	2 6283	− 0 5176	0 22285	
16 24	10 80	0 0941	0 757	3 1042	2 5311	− 0 5731	0 22983	0,22677
20 09	10 90	0 0924	0 6243	4 8610	4 9260	+ 0 0650	0 23328	
18 94	9 05	0 0814	0 5550	4 9847	5 1006	+ 0 1159	0 23403	
18 78	8 90	0 0955	0 7639	5 0774	5 0380	− 0 0394	0 23153	
17 60	6 87	0 0759	0 4747	4 8610	5 1778	+ 0 3168	0 23605	
18 14	6 72	0 0893	0 725	5 0002	5 1610	+ 0 1608	0 23246	
17 03	6 57	0 0953	0 7618	5 0234	5 1442	+ 0 1208	0 23105	
16 63	5 00	0 0789	0 9742	5 7112	5 3871	− 0 3241	0 23680	
17 97	6 82	0 0884	0 855	5 2371	5 1599	− 0 0772	0 23272	
18 98	7 15	0 0881	0 867	5 2191	5 2128	− 0 0063	0 23336	
18 72	7 00	0 0849	0 836	5 1598	5 1171	− 0 0427	0 23023	
17 71	6 32	0 0813	0 9113	5 4638	5 2437	− 0 2201	0 23148	0 23300
19 26	5 97	0 0866	0 9360	7 1126	7 0312	− 0 0814	0 23340	0 23340
22 90	10 12	0 0975	1 0812	9 4027	9 2271	− 0 1756	0 23620	
22 44	11 27	0 0951	0 947	9 4594	9 1212	− 0 3382	0 23575	0 23597
17 91	7 42	0 0701	0 669	7 7519	7 5522	− 0 1997	0 23533	
16 22	5 55	0 0626	0 588	8 9693	8 8193	− 0 1500	0 23352	
22 55	10 43	0 0961	0 923	9 8148	9 7340	− 0 0808	0 23646	0 23510
19 50	6 80	0 0648	0 583	8 7011	8 7684	+ 0 0673	0 23855	
16 25	6 77	0 0653	0 628	8 4122	8 3183	− 0 0939	0 23762	
18 26	7 70	0 0742	0 728	9 3408	9 3018	− 0 0390	0 23872	0 23829

TABLEAU

NUMÉRO de l'expér.	PRESSION DU GAZ dans le réservoir en colonne mercurielle à 0°.		POIDS du gaz écoulé pendant l'expérience.	DURÉE de l'écoulement.	POIDS du gaz écoulé par minute.	TEMPÉRAT. du bain d'huile sur le thermomètre à air.	EXCÈS moyen de température du bain d'huile sur le calorimètre.	TEMPÉRATURES moyennes pendant les 10 minutes initiales	
	P_0	[illegible] p_0						du calorimètre.	de l'air ambiant.
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
	mm	mm	gr.		gr.	°	°	°	°
1	5162,90	830,16	218,891	12' 1/2	17,51	107,89	99,70	4,18	1,77
2	5121 91	949 26	210 976	12	17 49	111 45	103 21	4 36	2 35
3	5373 07	1115 91	215 815	12	17 98	103 95	90 20	0 82	0 70
4	5327 08	871 59	226 097	13 1/2	16 74	101 45	95 47	1 93	1 52
5	5493 02	864 95	235 284	11	21 39	109 42	101 92	3 10	1 48
6	4612 57	1921 13	133 216	14	9 51	209 47	193 95	10 68	11 27
7	4508 61	1799 38	133 934	14	9 56	207 87	192 76	10 25	12 03
8	5043 72	2353 84	132 951	14	9 50	211 66	196 81	9 90	11 72
9	5419 50	2850 55	128 554	13	9 80	210 84	196 03	10 05	8 32
10	4291 42	1805 73	124 087	13	9 55	203 92	188 90	10 46	9 47
11	4256 67	1717 48	126 667	13	9 74	203 23	188 30	10 25	8 90
12	4120 97	1117 37	151 769	14	10 80	198 674	189 36	4 72	4 00
13	5038 56	2017 93	153 557	13	11 87	201 49	194 32	4 84	2 90
14	5146 39	2711 49	122 906	10	12 29	213 631	204 213	4 91	4 20
15	5075 92	2153 76	148 666	12	12 45	207 22	196 09	5 88	5 12
16	4421 56	1242 00	160 795	13	12 43	201 53	190 00	6 07	3 75
17	4444 91	1278 78	160 078	13	12 37	204 15	192 52	5 99	4 00
18	5312 13	2250 36	152 568	10	15 26	208 02	192 83	9 75	8 52
19	5438 67	2368 63	152 937	10	15 29	217 38	201 48	10 17	8 95
20	5314 19	2212 45	154 405	10	15 44	202 84	187 38	10 06	9 22
21	5912 21	2777 30	156 392	8	19 55	206 23	189 41	11 28	8 00
22	5904 77	2778 69	155 899	8	19 47	205 10	189 59	10 18	8 00
23	5886 48	2765 26	155 651	8	19 46	200 84	185 64	9 93	7 88
24	5942 73	2080 77	163 085	7	23 29	207 07	191 99	9 45	7 07
25	6099 54	2867 65	161 501	7	23 07	209 73	194 25	9 75	7 82
26	6339 22	3111 34	161 336	7	23 05	209 89	194 50	9 71	8 10
27	5862 28	2669 19	160 389	6	26 73	211 96	197 48	8 83	6 25
28	5946 31	2748 61	160 579	6	26 76	208 36	193 42	9 47	6 20
29	5870 86	2606 75	160 948	6	26 82	210 81	196 13	9 02	6 55
30	5946 25	2748 56	160 706	6	26 78	208 35	193 47	9 51	6 23
31	6143 96	2971 60	158 442	5	31 69	211 35	196 03	9 86	10 52
32	5399 63	2167 44	161 077	5	32 22	211 83	196 36	9 86	10 60
33	5455 29	2156 98	164 221	5	32 84	210 15	194 12	10 44	10 90

N° III.

TEMPÉRATURES moyennes pendant les 10 minutes finales		COEFFICIENTS de la formule de correction		ÉLÉVATION de température $\Delta\theta$ du calorimètre		VALEUR de la correction faite sur $\Delta\theta$.	CHALEUR spécifique de l'air	
du calorimètre.	de l'air ambiant.	A	K	observée.	corrigée.		dans chaque expérience.	moyennes.
(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)
11°,67	2°,13	0,0618	0,240	7°,5662	7°,7913	+ 0°,2251	0,23712	
11 89	2 58	0 0774	0 315	7 5868	7 8325	+ 0 2457	0 23890	
8 40	1 22	0 0570	0 240	7 5400	7 5937	+ 0 0537	0 23536	
9 56	1 97	0 0317	0 126	7 6015	7 7164	+ 0 1149	0 23742	
11 47	1 85	0 0287	0 116	8 4042	8 6030	+ 0 1988	0 23827	0,23741
20 07	11 65	0 0860	0 524	9 2919	9 2385	— 0 0534	0 23748	
19 74	12 45	0 0843	0 520	9 3511	9 2170	— 0 1341	0 23712	
19 52	11 95	0 0846	0 526	9 4773	9 3459	— 0 1314	0 23722	
19 38	8 88	0 0915	0 883	9 1682	9 0102	— 0 1580	0 23746	
19 39	10 30	0 0920	0 956	8 6736	8 3650	— 0 3086	0 23701	
19 44	9 60	0 0890	1 0750	8 8797	8 5193	— 0 3604	0 23685	
14 96	4 22	0 0848	0 601	10 1884	10 1924	+ 0 0040	0 23640	
15 19	3 57	0 0930	0 530	10 4022	10 6064	+ 0 2042	0 23695	
13 92	4 08	0 0952	0 677	8 9313	8 91893	— 0 0124	0 23601	
16 32	5 42	0 0868	0 630	10 3713	10 3849	+ 0 0136	0 23658	
16 72	4 17	0 0894	0 632	10 7268	10 8702	+ 0 1434	0 23631	
16 89	4 25	0 0845	0 658	10 9071	10 9909	+ 0 0838	0 23686	
20 34	9 23	0 1038	0 808	10 5078	10 5537	+ 0 0450	0 23825	
21 29	9 52	0 1005	0 837	11 0359	11 0844	+ 0 0485	0 23891	
20 57	9 97	0 0994	0 783	10 3945	10 4018	+ 0 0073	0 23878	
21 88	8 55	0 0960	0 690	10 3996	10 6385	+ 0 2389	0 23856	
20 70	8 45	0 0911	0 738	10 4975	10 6047	+ 0 1072	0 23829	
20 27	7 95	0 0925	0 785	10 2759	10 3365	+ 0 0606	0 23759	
20 52	7 65	0 0971	0 766	11 0565	11 2149	+ 6 1584	0 23789	
21 01	8 50	0 0983	0 865	11 1802	11 2592	+ 0 0790	0 23836	
20 98	8 72	0 0905	0 885	11 1673	11 2225	+ 0 0552	0 23753	
20 06	6 70	0 0951	0 795	11 2033	11 3550	+ 0 1517	0 23810	
20 31	6 47	0 1007	0 764	10 8942	11 1245	+ 0 2303	0 23788	
20 29	7 00	0 0961	0 882	11 2136	11 3151	+ 0 1015	0 23807	
20 43	6 61	0 1009	0 756	10 9030	11 1231	+ 0 2201	0 23760	
20 84	10 82	0 0922	0 479	10 9612	11 0940	+ 0 1328	0 23723	
21 13	11 20	0 0876	0 505	11 2136	11 3203	+ 0 1067	0 23771	
21 80	11 27	0 0928	0 582	11 2935	11 3956	+ 0 1021	0 23742	0,23751

Le tableau n° I renferme les résultats d'une première série d'expériences où l'on a fait varier, tantôt la température initiale du gaz, tantôt sa vitesse d'écoulement. On peut juger de la vitesse d'écoulement qui a lieu dans chaque expérience par les nombres inscrits dans la colonne n° 6; ces nombres représentent le poids de l'air atmosphérique qui traversait l'appareil pendant chaque minute. On reconnaît immédiatement, à l'inspection de ce tableau, que tant que la vitesse du courant gazeux est moindre que celle qui correspond à 10 grammes d'air écoulé par minute, comme dans les expériences de 1 à 7, faites d'ailleurs avec des températures initiales du gaz peu différentes, les valeurs trouvées pour la chaleur spécifique du gaz présentent peu de concordance; elles sont, en général, d'autant plus grandes que la vitesse du courant est plus considérable. Mais, pour toutes les vitesses plus grandes, comme celles qui ont eu lieu dans les autres expériences du tableau, et qui ont varié depuis $11^{gr},5$ jusqu'à $28^{gr},41$ d'air écoulé par minute, la chaleur spécifique ne présente plus que de faibles variations, et celles-ci semblent indépendantes de la vitesse du courant.

De plus, la température initiale de l'air a varié depuis 114° jusqu'à 246°, et cette grande variation n'a pas influencé sensiblement la valeur de la chaleur spécifique.

Enfin, on pourra s'assurer, par les nombres inscrits dans la colonne (17), que les corrections qui ont été apportées aux élévations de température observées du calorimètre pour tenir compte des causes perturbatrices, et qui ont été calculées d'après les principes exposés page 87, ne produisent pas de variation assignable dans la chaleur spécifique

trouvée, soit par leur signe, qui est tantôt positif, tantôt négatif, soit par leur valeur absolue.

J'ai cru pouvoir conclure de là que lorsqu'on donne au courant gazeux une vitesse plus grande que celle qui correspond à 10 grammes de gaz écoulé par minute, l'erreur qui peut rester sur l'effet calculé des causes perturbatrices devient trop petite pour affecter les résultats d'une manière sensible; en d'autres termes, elle est alors de l'ordre de grandeur des erreurs accidentelles qui frappent les expériences individuelles, exécutées dans des conditions identiques.

Ce point était trop important à établir, pour que je ne cherchasse pas à le vérifier par de nouvelles déterminations; c'est dans ce but que j'ai fait les expériences qui sont consignées dans le tableau n° II. Le bain d'huile a été maintenu à peu près à la même température dans toutes les expériences, et l'on a fait varier seulement la vitesse du courant gazeux. Ce tableau confirme, complétement, les conséquences que nous avons déduites du premier. Dans les vingt-deux premières expériences, où le poids du gaz qui s'écoule pendant 1 minute est moindre que 10 grammes, les valeurs obtenues pour la chaleur spécifique, même dans les expériences où les vitesses sont peu différentes, varient notablement, parce que l'effet produit par les forces perturbatrices, et dont la valeur ne peut pas être déterminée avec une grande précision, forme alors une fraction importante de l'effet total observé. De plus, on reconnaît que la valeur moyenne de la chaleur spécifique observée augmente avec la vitesse d'écoulement, et qu'elle converge vers une valeur maximum donnée par les trois dernières expériences. Cette valeur est d'ailleurs la même que celle qui a été trouvée dans la première série,

pour toutes les expériences dans lesquelles les vitesses d'écoulement ont dépassé 12 grammes par minute.

Enfin, ce fait capital est établi, d'une manière encore plus certaine, par les résultats obtenus dans une troisième série d'expériences, et qui sont consignés dans le tableau III. Dans cette nouvelle série, la moindre vitesse donnée au courant gazeux correspond à 9$^{gr.}$,50 d'air écoulé par minute, et l'on a fait varier cette vitesse jusqu'à 32$^{gr.}$,84. La température initiale du gaz a changé depuis 101° jusqu'à 217°. La chaleur spécifique de l'air, déterminée dans ces conditions si diverses, s'est maintenue sensiblement constante, ou plutôt elle n'a montré que les variations faibles et irrégulières qui dépendent des erreurs accidentelles, et ne présentent aucune relation assignable avec la vitesse du courant, ni avec l'abaissement total de température qu'il subit dans le calorimètre.

Si l'on imprime au courant gazeux une vitesse plus grande encore que celles du tableau n° III, les valeurs que l'on trouve pour la chaleur spécifique de l'air sont plus faibles que celles qui sont inscrites dans ce tableau, et elles diminuent assez rapidement à mesure que la vitesse augmente. Mais, alors, le gaz n'a pas le temps d'abandonner au calorimètre son excès de chaleur, et il en sort avec un excès de température d'autant plus considérable que sa vitesse est plus grande. Je m'en suis assuré en maintenant au-dessus de la tubulure qui termine les boîtes superposées du calorimètre, un tube de verre à paroi très-mince, dans l'axe duquel je disposais un thermomètre à très-petit réservoir. Si l'on tient compte de cet excès de température emporté par le gaz, on trouve, pour la chaleur spécifique de l'air, des nombres qui

restent compris dans les mêmes limites que ceux du tableau n° III.

Mais pour que le courant gazeux prenne une grande vitesse dans l'appareil, il faut que le gaz possède, en avant des serpentins, un excès notable de force élastique sur celle de l'air extérieur; il doit donc éprouver dans l'appareil une détente successive, accompagnée d'une absorption de chaleur, qui peut rendre la chaleur spécifique trouvée trop petite. Comme cette détente est d'autant plus grande que la vitesse du courant est plus considérable, on conçoit que les nombres obtenus pour la chaleur spécifique du gaz pourraient cesser d'augmenter avec la vitesse du courant, uniquement parce qu'il s'établirait une compensation entre l'effet des causes perturbatrices extérieures, qui diminue avec la vitesse du courant, et l'effet de la détente, qui augmente avec cette vitesse.

J'ai déjà dit précédemment (page 66) que la plus grande partie de l'excès de pression était dépensée par le gaz pendant son trajet dans le serpentin du bain d'huile, parce que le calorimètre lui oppose beaucoup moins de résistance (*).

(*) Je me suis assuré directement de ce fait, dans une expérience spéciale, à l'aide de deux manomètres à mercure, dont l'un était placé sur le serpentin en avant du bain d'huile chauffé, et le second était disposé sur une tubulure à trois branches, interposée entre le serpentin du bain d'huile et les boîtes du calorimètre. On faisait écouler le gaz avec une très-grande vitesse. Lorsque le premier manomètre marquait.......................... 50^{mm} .... 100^{mm} .... 150^{mm},
le second indiquait...................... 12^{mm} .... 25^{mm} .... 47^{mm}.
Ces pressions sont beaucoup plus considérables que celles que nous réalisons dans nos expériences sur la chaleur spécifique des gaz; on peut donc conclure que, dans celles-ci, la détente de l'air dans le calorimètre est extrêmement faible.

Mais j'ai voulu déterminer, par des expériences directes et susceptibles d'une grande précision, si le passage du gaz à travers le calorimètre, dans les conditions où il avait lieu dans mes expériences, pouvait produire, par suite de sa détente seule, une absorption de chaleur sensible. A cet effet, j'ai remplacé l'huile du bain qui donnait au gaz sa température initiale, par de l'eau à la même température que l'eau du calorimètre; je maintenais dans ce bain d'eau un thermomètre très-sensible, et qui avait été rigoureusement comparé avec celui du calorimètre. Je faisais passer le courant gazeux avec une vitesse constante, et je notais simultanément, de minute en minute, la température du calorimètre et celle du bain d'eau qui donnait au gaz sa température initiale. D'après les éléments de l'expérience, on pouvait calculer l'élévation de température que devait subir le calorimètre à cause des petites différences, inévitables, de température qui existaient entre le calorimètre et le bain d'eau, et par suite des causes perturbatrices extérieures. On la comparait à celle qui était observée directement.

Dans une première expérience, où 129gr.,94 d'air ont passé en 6′, le calorimètre s'est élevé de 0°,35; d'après le calcul fondé sur les éléments que je viens d'indiquer, l'élévation de température aurait dû être de 0°,40.

Dans une seconde expérience, 163gr.,27 d'air ont traversé l'appareil en 7′; l'élévation de température du calorimètre a été de 0°,57; le calcul donnait 0°,64.

On peut conclure de là que, dans les conditions de nos expériences, le passage du gaz à travers le calorimètre n'y occasionne pas de changement sensible de température, par suite de la petite variation de densité qu'il y subit.

Je regarde donc les résultats inscrits dans le tableau n° III comme donnant la véritable valeur de la chaleur spécifique de l'air sous pression constante, et avec la densité qui lui convient sous la pression ordinaire de l'atmosphère. La moyenne de tous ces résultats est 0,2375.

Les expériences de 1 — 5 du tableau n° III ont été faites sur l'air ayant une température initiale comprise entre 100° et 110°; le résultat moyen que l'on en déduit, et que l'on peut regarder comme représentant la chaleur spécifique moyenne de l'air entre 0 et 100°, est 0,23741.

Dans les expériences suivantes, la température initiale de l'air était comprise entre 200° et 210°; la valeur moyenne que l'on en déduit, et que l'on peut considérer comme se rapportant à la chaleur spécifique de l'air entre 0 et 200°, est 0,23755. Ce nombre ne différant pas sensiblement du précédent, on peut en conclure que la chaleur spécifique de l'air n'augmente pas avec la température.

Comme cette loi a une grande importance pour la théorie de la chaleur, et spécialement pour la thermométrie, j'ai cru nécessaire, pour l'établir d'une manière incontestable, de faire quelques expériences sur de l'air refroidi beaucoup au-dessous de 0°.

Je me suis servi du même appareil, mais j'ai remplacé l'huile du bain qui donnait à l'air sa température initiale par un mélange réfrigérant de chlorure de calcium cristallisé et de glace pilée. Ce mélange était agité continuellement jusqu'à ce qu'il fût complétement liquide; alors on maintenait sa température sensiblement constante, en y introduisant des fragments de glace qui avaient séjourné préalablement pendant quelque temps dans un mélange frigorifique semblable.

Par ce moyen, et en maintenant le bain constamment agité, on peut rendre la température presque rigoureusement invariable et uniforme dans toute la masse, pendant la durée d'une expérience. Voici les données principales des expériences qui ont été faites ainsi :

	I.	II.	III.	IV.
Poids de l'air écoulé pendant l'expérience	366gr,37	406gr,49	340gr,60	410gr,10
Durée de l'écoulement	20′	22′	18′	22′
Poids du gaz écoulé par minute	18gr,32	18gr,48	18gr,89	18gr,64
Température initiale de l'air	−30°,41	−24°,48	−29°,19	−24°,12
Excès moyen de température du calorimètre sur le gaz entrant	40,60	29,73	42,30	31,35
Températures moyennes, pendant les 10 minutes initiales, du calorimètre	13,05	7,32	16,11	9,57
» » de l'air ambiant.	8,10	8,00	7,15	7,25
» pendant les 10 minutes finales, du calorimètre	7,39	3,25	10,16	4,95
» » de l'air ambiant.	7,82	7,67	7,12	7,32
Coefficients de la formule de correction A	0,032	0,074	0,094	0,073
» » K	0,072	0,090	0,020	0,064
Abaissement de température du calorimètre, observé	5,5308	4,1243	5,6648	4,5931
» » corrigé	5,3166	4,3085	5,1317	4,6165
Chaleur spécifique de l'air	0,23779	0,23719	0,23697	0,23889.

Dans ces expériences, $\log M = 2,8230110$; valeur $= 19^{\text{o}},404$.

En résumé, ces quatre expériences ont donné, pour la chaleur spécifique de l'air entre $-30°$ et $+10°$,

I......	0,23779
II......	0,23719
III.....	0,23697
IV.....	0,23889
Moyenne...	0,23771

Ainsi, nous avons trouvé pour la chaleur spécifique de l'air, d'après un grand nombre d'expériences,

entre	$-30°$ et $+10°$,	0,23771
entre	0 et $+100°$,	0,23741
entre	0 et $+200°$,	0,23751.

On peut donc admettre que *la capacité calorifique de l'air, contrairement à ce qui arrive pour les corps solides et liquides, n'augmente pas avec la température, lorsque celle-ci est mesurée sur le thermomètre à air.*

Ce résultat me paraît d'une haute importance pour la théorie de la chaleur. En effet, si l'on remarque que la dilatation est très-peu différente entre 0° et 100° pour les divers gaz qui, à la température ordinaire, s'éloignent peu de la loi de Mariotte; si, de plus, on remarque que, pour ces mêmes gaz, la dilatation reste sensiblement égale, même pour des températures qui dépassent 300°; enfin, si l'on observe que, d'après ce que nous venons d'établir, la capacité calorifique de l'air est indépendante de la température calculée d'après sa dilatation, et que la même constance s'observe sur les autres fluides élastiques qui s'écartent peu de la loi de Mariotte, ainsi que nous le montrerons bientôt, ne sera-t-on pas porté à admettre que *le thermomètre à air indique des températures qui sont sensiblement proportionnelles aux quantités de chaleur qu'il absorbe?*

Lorsque la théorie dynamique de la chaleur aura été établie sur des bases incontestables, et que ses éléments seront connus avec certitude, il sera probablement facile de réaliser des expériences dans lesquelles une certaine quantité de chaleur produite sera mesurée, d'un côté, d'après les variations de température observées sur le thermomètre à air, et les autres éléments de la calorimétrie; et, de l'autre côté, par la quantité de travail qu'elle a absorbée. On pourra alors décider, avec certitude, si les variations de température du thermomètre à air sont réellement proportionnelles aux quantités de chaleur qui les ont produites. J'ai tenté, depuis

longtemps, des expériences dans cette direction; mais les méthodes que j'ai employées ne me paraissent pas encore assez incontestables dans leur principe, pour que j'ose en déduire une loi aussi importante.

CHALEURS SPÉCIFIQUES DE QUELQUES AUTRES GAZ SIMPLES OU COMPOSÉS.

La chaleur spécifique de tous les gaz simples ou composés qui n'attaquent pas le laiton ou le cuivre, et qui ne prennent l'état liquide que sous de fortes pressions, peut être déterminée exactement à l'aide de l'appareil qui m'a servi pour déterminer celle de l'air atmosphérique. Dans ce cas, on commence par épuiser aussi complétement que possible, à l'aide de notre pompe fonctionnant par aspiration, l'air contenu dans le réservoir V, fig. 6; puis on y fait pénétrer le gaz dont on veut déterminer la capacité calorifique jusqu'à ce qu'il ait atteint dans le réservoir une pression égale à celle de l'air ambiant. On fait alors de nouveau le vide, puis on le remplit une seconde fois du gaz en question. On continue ainsi jusqu'à ce que le réservoir se trouve rempli de gaz pur sous une pression un peu plus considérable que celle de l'air. On s'assure facilement de la pureté du gaz, en laissant sortir du réservoir une petite quantité de gaz, le recueillant sur le mercure dans une petite cloche, et le soumettant aux réactifs appropriés. On refoule alors dans le réservoir, à l'aide de la pompe, une plus grande quantité de gaz, jusqu'à ce qu'il y atteigne une pression de 3 à 4 atmosphères, afin de pouvoir en faire écouler ensuite la quantité convenable à travers les appareils calorimétriques. Cette

méthode est très-pénible, parce qu'elle exige de grandes masses de gaz, dont la préparation présente souvent beaucoup de difficultés. Je l'ai néanmoins préférée à celles qui n'exigent que des quantités de gaz relativement minimes, comme l'appareil des cloches oscillantes ou de la pompe à double effet, que j'ai décrits plus haut, parce qu'on obtient des courants beaucoup plus réguliers, et qu'on n'a pas à craindre d'erreur provenant de changements d'élasticité du gaz dans les appareils calorimétriques.

Les gaz peu solubles dans l'eau étaient recueillis préalablement dans des cloches disposées sur une cuve à eau, représentée fig. 13. Deux cloches tubulées A et B, de 30 litres environ de capacité, sont placées sur la planchette CD d'une grande cuve à eau, doublée de plomb; elles y sont maintenues par une traverse horizontale EF percée de trous circulaires en *ab* et *cd*, et qui passe dans les coulisses verticales EG, FH, entre lesquelles on la fixe à l'aide des vis en bois I et J. Les tubulures supérieures des deux cloches communiquent entre elles par le tuyau *ef*, sur lequel se trouvent les deux robinets *r* et *r'*. Un tube *gh*, soudé perpendiculairement au milieu du tube horizontal *ef*, conduit le gaz de l'une ou de l'autre cloche à travers les appareils M, M', M'', qui sont destinés à achever sa purification et à opérer sa dessiccation; enfin, le tube *ik* amène le gaz à la soupape aspirante de la pompe qui doit fouler le gaz dans le réservoir.

Le liquide placé dans la cuve est, généralement, une dissolution saturée de sel marin, afin qu'il soit moins apte à dissoudre, soit l'air atmosphérique extérieur, soit le gaz des cloches. Le plus souvent on rendait, en outre, cette eau fortement alcaline par de la soude caustique, afin de purifier

le gaz, plus complétement, de divers principes qu'il pouvait encore retenir après son passage à travers les flacons laveurs de l'appareil de production. Dans ce cas, le tube de dégagement *pq* amenait le gaz sous une grande capsule de ferblanc *mno*, renversée sur sa base, et percée d'une foule de petits trous suivant des cercles concentriques. Le gaz s'accumulait sous cette capsule, et se dégageait ensuite à travers le liquide de la cloche en une foule de petites bulles qui présentaient une large surface à l'action absorbante du liquide.

Pour remplir les cloches de liquide, il suffisait de faire marcher la pompe qui aspirait le gaz des cloches; on fermait successivement les robinets r et r', lorsque le liquide s'était élevé jusqu'au sommet des cloches.

Le robinet R du réservoir V (fig. 6) était fermé, pendant qu'on faisait le vide dans le grand réservoir à l'aide de la même pompe à gaz; le tuyau de la pompe conduisant à ce réservoir communiquait alors avec la soupape d'aspiration de la pompe. Le gaz que l'on faisait passer plus tard dans ce réservoir avait été recueilli préalablement dans les cloches, de telle sorte que l'opération qui avait pour but de purger d'air ce grand réservoir enlevait aussi, très-complétement, les dernières traces d'air des cloches et des appareils chimiques de production.

On réglait, d'ailleurs, la vitesse de la machine à vapeur qui mettait en mouvement la pompe à gaz, de manière que le courant gazeux ne prît qu'une vitesse modérée qui lui permît de déposer complétement son humidité dans les appareils M, M', M''.

Lorsque le réservoir était chargé de la quantité convenable de gaz, on ouvrait un instant le robinet R (fig. 6)

pour chasser l'air renfermé dans l'appareil calorimétrique, et le remplacer par le gaz sur lequel on allait opérer. L'expérience était conduite exactement comme pour l'air atmosphérique (voyez page 77), la vitesse du courant gazeux étant rendue uniforme à l'aide de la vis régulatrice.

Après chaque expérience, le gaz conservant encore un excès de pression dans le réservoir, on en laissait sortir une petite quantité, que l'on recueillait dans une cloche sur le mercure; on soumettait ce gaz à diverses expériences pour reconnaître son degré de pureté. D'autres fois, on a fait passer plusieurs litres de gaz à travers un tube rempli de pierre ponce sulfurique, préalablement taré, pour s'assurer que la dessiccation du gaz était complète.

Chaleur spécifique de l'oxygène.

L'oxygène était préparé en chauffant, dans des cornues de verre, un mélange de chlorate de potasse et de peroxyde de manganèse. Le peroxyde avait déjà servi, précédemment, à plusieurs opérations semblables, précaution indispensable pour la pureté du gaz. Le gaz traversait, avant de se rendre dans les cloches, une éprouvette remplie de pierre ponce, imbibée d'une dissolution de potasse caustique.

J'ai voulu reconnaître si les variations de température du calorimètre, par le seul fait des causes perturbatrices, sont les mêmes lorsque le serpentin est rempli d'air atmosphérique, ou d'oxygène. A cet effet, le bain d'huile ayant été amené à sa température stationnaire, et l'appareil étant disposé pour la détermination de la chaleur spécifique, j'ai suivi pendant 10 minutes la variation de température du

calorimètre sous l'influence seule des causes extérieures; puis, ayant fait passer un peu d'oxygène à travers l'appareil, afin de remplir les serpentins de ce gaz, j'ai fait la même observation pendant 10 minutes.

Pendant la première période de 10 minutes, les serpentins étant remplis d'air, la température moyenne du calorimètre a été de 9°,72, celle de l'air ambiant 7°,02; excès de température, 2°,70. Le réchauffement observé du calorimètre a été de 2^{D},25.

Dans la seconde période où les serpentins étaient remplis d'oxygène, le calorimètre était à 10°,03; l'air ambiant à 6°,90; excès de température, 3°,13. Le réchauffement observé a été de 2^{D},10.

Deux observations semblables ont été faites à la fin de la première expérience sur la chaleur spécifique de l'oxygène. Pendant la première période, où les serpentins étaient restés pleins d'oxygène, le calorimètre était à la température moyenne de 15°,30, l'air ambiant à 7°,20; excès de température, 8°,10. Le calorimètre s'est refroidi de 1^{D},0.

Dans la seconde période, les serpentins ayant été remplis d'air atmosphérique, le calorimètre était à 15°,36, l'air ambiant à 7°,23; excès de température, 8°,13. Le calorimètre s'est refroidi de 0^{D},98.

Ces observations montrent que la présence de l'oxygène, à la place de l'air, dans les serpentins n'exerce pas d'influence sensible sur les variations de température que le calorimètre éprouve par les seules causes perturbatrices.

Je n'ai fait que deux déterminations de la chaleur spécifique de l'oxygène; voici les données expérimentales qui s'y rapportent :

	I.	II.
Pression initiale du gaz dans le réservoir, en colonne mercurielle à 0°...	2572,98 mm	2680,4 mm
Pression finale...	1001,14	1100,3
Température du gaz dans le réservoir...	5°,48	5°,89
Poids du gaz oxygène écoulé...	67,257 gr.	67,537 gr.
Durée de l'écoulement...	10'	10'
Poids du gaz écoulé par minute...	6,73 gr.	6,75 gr.
Température moyenne du bain d'huile...	197°,0	217°,7
Excès moyen de température du gaz entrant sur le calorimètre...	184,38	198,58
Températures moyennes, pendant les 10' initiales du calorimètre...	10,03	10,92
» » » de l'air ambiant...	6,90	7,85
» pendant les 10' finales du calorimètre...	15,30	16,74
» » » de l'air ambiant...	7,20	7,97
Coefficients de la formule de correction A...	0,0595	0,0666
» » K...	0,385	0,469
Élévation de température du calorimètre, observée...	5°,2332	5°,8203
» » corrigée...	5,2249	5,7158
Chaleur spécifique de l'oxygène, rapportée au poids...	0,21627	0,21876.

Log M = 2,8220372; valeur du degré du thermomètre du calorimètre = 14°,538.

Le poids de l'oxygène écoulé n'a pas été déterminé en appliquant la loi de Mariotte aux pressions initiales et finales du gaz dans le réservoir; mais en calculant le poids du gaz qui se trouve dans le réservoir avant et après l'écoulement, à l'aide d'une formule d'interpolation qui a été déduite d'expériences directes sur la compressibilité du gaz oxygène.

Soit π le poids du gaz qui occupe un volume V à 0°, et sous la pression de $0^m,760$; le poids P de ce gaz qui remplit le volume V à 0°, sous la pression H, sera donné par la formule

$$P = \frac{\pi}{0,760} \cdot \delta \cdot H [1 + A(H - 0,760) - B(H - 0,760)^2],$$

dans laquelle on a, pour notre réservoir,

$$\log \frac{\pi}{0,760} = 1,7049054$$
$$\log A = \bar{3},2699060$$
$$\log B = \bar{5},6646643,$$

$\delta = 1,10563$, H est exprimé en mètres de mercure à 0°.

Dans ces deux expériences, nous avons trouvé, pour la chaleur spécifique du gaz oxygène en poids

I..........	0,21627
II.........	0,21876
Moyenne =	0,21751.

Pour comparer la chaleur spécifique de l'oxygène à celle de l'air atmosphérique, les deux gaz étant considérés sous le même volume, il suffit de multiplier les valeurs précédentes par la densité de l'oxygène, qui est 1,10563; on trouve alors

I..........	0,23911
II.........	0,24187
Moyenne =	0,24049.

Ce nombre est un peu plus fort que la moyenne générale 0,2375, que nous avons trouvée pour l'air atmosphérique. *Le gaz oxygène a donc, à très-peu près, la même chaleur spécifique que l'air atmosphérique, quand on considère les deux gaz sous le même volume; néanmoins celle du gaz oxygène est un peu plus forte.*

Comme l'air atmosphérique est composé d'environ $\frac{1}{5}$ d'oxygène et $\frac{4}{5}$ d'azote, on peut conclure la chaleur spécifique de l'azote de celles de l'air atmosphérique et de l'oxygène. D'après les valeurs des chaleurs spécifiques que nous avons

trouvées pour ces deux derniers gaz, la chaleur spécifique du gaz azote en poids serait 0,2438, sa densité étant 0,9713.

Chaleur spécifique du gaz hydrogène.

Le gaz hydrogène était préparé par la réaction de l'acide sulfurique étendu, sur du zinc laminé; le gaz traversait un flacon laveur renfermant une dissolution de potasse, puis une éprouvette renfermant de la pierre ponce imbibée d'une dissolution très-concentrée de potasse caustique, enfin un long tube en U contenant de la pierre ponce, imbibée d'une dissolution de sublimé corrosif.

Les expériences ont d'ailleurs été conduites comme à l'ordinaire. De même que pour le gaz oxygène, on a étudié l'influence des causes perturbatrices lorsque les serpentins sont remplis d'air atmosphérique et lorsqu'ils sont pleins de gaz hydrogène. Mais, tandis que le remplacement de l'air par l'oxygène ne produit pas de différence appréciable dans l'effet des causes perturbatrices, la substitution du gaz hydrogène à l'air en détermine, au contraire, une très-considérable. On peut en juger par les résultats suivants, qui ont été obtenus dans les quatre expériences que j'ai faites sur le gaz hydrogène, et où le bain d'huile était maintenu à une température d'environ 200°.

1re EXPÉRIENCE.

Avant l'écoulement du gaz. — Dans la première période de 10', les serpentins sont remplis d'air; la température moyenne du calorimètre est 7°,19, la température de l'air ambiant est 4°,65; le calorimètre se réchauffe de 3°,1.

Pendant la seconde période de 10', les serpentins

étant pleins d'hydrogène, la température moyenne du calorimètre est 7°,76; celle de l'air ambiant 4°,85; le calorimètre se réchauffe de 5°,75.

Après l'écoulement du gaz. — Dans la première période de 10', où les serpentins sont remplis d'hydrogène, la température moyenne du calorimètre est 13°,95; celle de l'air ambiant 4°,92; le calorimètre se réchauffe de 2°,3.

Dans la seconde période de 10', pendant laquelle les serpentins sont pleins d'air atmosphérique, la température moyenne du calorimètre étant 14°,37, et celle de l'air ambiant 5°,00, la température du calorimètre s'est, au contraire, abaissée de 0°,75.

Si l'on calcule, avec ces éléments, les coefficients de la formule de correction de la page 87, on a :

1° En combinant les deux observations, initiale et finale, avec l'air,

$$0{,}310 = -A(7{,}19 - 4{,}65) + K,$$
$$0{,}075 = A(13{,}95 - 4{,}93) - K; \quad \text{d'où } A = 0{,}0594, \quad K = 0{,}461;$$

2° En combinant les deux observations, initiale et finale, les serpentins étant remplis de gaz hydrogène,

$$0{,}575 = -A(7{,}76 - 4{,}85) + K,$$
$$0{,}230 = -A(14{,}37 - 5{,}00) + K; \quad \text{d'où } A = 0{,}0534, \quad K = 0{,}730.$$

2e EXPÉRIENCE.

Les équations de condition pour déterminer les constantes de la formule des causes perturbatrices sont

Quand les serpentins sont remplis d'air.................
$$\begin{cases} 0{,}280 = -A(10{,}03 - 8{,}87) + K, \\ 0{,}018 = -A(16{,}22 - 9{,}07) + K; \quad \text{d'où } A = 0{,}0437, \quad K = 0{,}330; \end{cases}$$

Lorsque les serpentins sont pleins d'hydrogène.............
$$\begin{cases} 0{,}545 = -A(10{,}42 - 8{,}88) + K, \\ 0{,}300 = -A(16{,}00 - 9{,}05) + K; \quad \text{d'où } A = 0{,}0453, \quad K = 0{,}615. \end{cases}$$

3e EXPÉRIENCE.

Les serpentins remplis d'air....
$$\begin{cases} 0{,}290 = -A(8{,}10-7{,}05)+K, \\ 0{,}025 = A(14{,}52-7{,}57)-K; \end{cases} \quad \text{d'où } A = 0{,}0534, \quad K = 0{,}346;$$

Les serpentins pleins d'hydrogène....
$$\begin{cases} 0{,}485 = -A(8{,}60-7{,}20)+K, \\ 0{,}195 = -A(14{,}32-7{,}42)+K; \end{cases} \quad \text{d'où } A = 0{,}0527, \quad K = 0{,}559.$$

4e EXPÉRIENCE.

Les serpentins étant pleins d'air.
$$\begin{cases} 0{,}265 = -A(9{,}98-8{,}20)+K, \\ 0{,}180 = A(17{,}17-8{,}28)-K; \end{cases} \quad \text{d'où } A = 0{,}0625, \quad K = 0{,}376;$$

Les serpentins étant remplis d'hydrogène....
$$\begin{cases} 0{,}390 = -A(10{,}52-8{,}25)+K, \\ 0{,}030 = -A(16{,}98-8{,}20)+K; \end{cases} \quad \text{d'où } A = 0{,}0645, \quad K = 0{,}536.$$

Les deux valeurs de A obtenues avec l'air et avec l'hydrogène, dans chacune de ces expériences, diffèrent peu l'une de l'autre; mais il n'en est pas de même pour les deux valeurs de K : la valeur de cette constante qui se rapporte à l'hydrogène est toujours beaucoup plus considérable que celle qui convient à l'air atmosphérique. Or, la constante K se compose principalement de la chaleur transmise par conductibilité du bain d'huile chaud au calorimètre; il faut en conclure que la présence de l'hydrogène dans les tubes favorise beaucoup cette conductibilité. Cette circonstance tient, certainement, à ce que l'hydrogène possède un pouvoir conducteur pour le calorique beaucoup plus considérable que les autres gaz, probablement à cause de l'extrême mobilité de ses particules, et qu'il maintient, par suite, à une plus haute température la petite portion de l'appendice qui se trouve entre le bain d'huile et le calorimètre pendant que le courant gazeux ne traverse pas les serpentins. La quantité de chaleur qui passe, dans le même temps, du bain d'huile au

calorimètre doit donc être plus grande avec le gaz hydrogène qu'avec les autres gaz.

Mais on doit se demander quelle est celle des deux formules que l'on doit adopter pour calculer la perturbation produite par les causes extérieures pendant l'écoulement du gaz? Je pense que c'est celle qui se rapporte au cas où les serpentins sont remplis d'air atmosphérique. En effet, lorsque les serpentins sont traversés par le courant gazeux, l'appendice qui relie le bain d'huile au calorimètre est nécessairement à la même température que ce courant gazeux, quelle que soit la nature du gaz. Par conséquent, pendant l'expérience, la chaleur gagnée par le calorimètre, soit par conductibilité le long de l'ajutage, soit par rayonnement du bain d'huile, doit être indépendante de la nature du gaz, contrairement à ce qui arrive lorsque le gaz ne circule pas. D'ailleurs, des expériences spéciales m'ont montré que la constante K ne varie pas d'une manière appréciable dans nos expériences, lorsque les serpentins sont remplis d'air atmosphérique, ou lorsqu'on y a fait préalablement le vide avec la machine pneumatique. Nous montrerons, en outre, que le gaz hydrogène est le seul gaz, parmi ceux que nous avons employés, qui ait offert des différences aussi considérables pour la valeur de la constante K. Pour tous les autres gaz, cette constante ne présente pas de différence, appréciable avec certitude, par rapport à celle que l'on trouve pour l'air atmosphérique.

Voici maintenant les données immédiates de mes expériences sur le gaz hydrogène :

	I.	II.	III.	IV.
Pression initiale du gaz dans le réservoir, en colonne mercurielle à 0°	mm. 2532,63	mm. 2391,2	mm. 2656,90	mm. 2859,47
Pression finale	845,51	842,3	863,34	887,32
Température du gaz dans le réservoir	5°,79	8°,37	7°,24	7°,31
Poids du gaz hydrogène écoulé	gr. 5,91058	gr. 5,42805	gr. 6,28405	gr. 6,91003
Durée de l'écoulement	8'	8'	8'	8'
Poids du gaz écoulé par minute	gr. 0,739	gr. 0,678	gr. 0,785	gr. 0,864
Température moyenne du bain d'huile	207°,25	204°,25	183°,70	197°,07
Excès moyen de température du gaz entrant sur le calorimètre	196,40	191,23	172,24	183,09
Températures moyennes, pendant les 10' initiales, du calorimètre	7,19	10,03	8,10	9,98
» » » de l'air ambiant	4,65	8,87	7,05	8,20
Températures moyennes, pendant les 10' finales, du calorimètre	14,37	16,22	14,52	17,17
» » » de l'air ambiant	5,00	9,07	7,57	8,28
Coefficients de la formule de correction A	D 0,0594	D 0,0437	D 0,0534	D 0,0525
» » K	D 0,461	D 0,330	D 0,346	D 0,376
Élévation de température du calorimètre, observée	5,8741	5,2206	5,4545	6,2883
» » corrigée	5,8594	5,1693	5,4212	6,3145
Chaleur spécifique de l'hydrogène, rapportée au poids	3,4196	3,4042	3,4108	3,4014.

Log M = 2,8220372; valeur du degré du thermomètre du calorimètre = 14^{p},538.

Le poids de l'hydrogène qui remplit le réservoir sous une pression H, exprimée en mètres de mercure, a été calculé avec la formule suivante, que j'ai déduite de mes expériences sur la compressibilité de ce gaz,

$$P = 50^{gr},694 . \delta . H[1 - A(H-1) - B(H-1)^2],$$

dans laquelle δ représente la densité 0,0692 de l'hydrogène par rapport à l'air

$$\log A = \bar{4},6438050$$
$$\log B = \bar{5},3657553.$$

Nous avons donc pour la chaleur spécifique de l'hydrogène en poids, celle de l'eau étant représentée par l'unité,

I.......... 3,4196
II......... 3,4042
III........ 3,4108
IV........ 3,4014

Moyenne = 3,4090.

Si l'on multiplie ces nombres par la densité 0,0692 de l'hydrogène par rapport à l'air, on aura la chaleur spécifique du gaz hydrogène en volume, celle de l'air étant représentée par 0,2375; on trouve ainsi :

I..........	0,23664
II.........	0,23557
III........	0,23603
IV........	0,23538
Moyenne =	0,23590.

Ainsi, *la chaleur spécifique du gaz hydrogène est sensiblement la même que celle de l'air atmosphérique, quand on considère les deux gaz, sous le même volume.* Néanmoins, d'après nos expériences, elle serait réellement un peu plus faible.

Afin de reconnaître si la chaleur spécifique du gaz hydrogène varie sensiblement avec la température, j'ai fait quelques déterminations à des températures inférieures à 0°, en opérant, comme nous l'avons dit pour l'air atmosphérique, page 105. Voici les données de ces expériences :

	I.	II.
Température du gaz dans le réservoir	6°,10	6°,35
Poids du gaz hydrogène écoulé	11gr,703	18gr,282
Durée de l'écoulement	5',0	7',00
Poids du gaz écoulé par minute	2gr,34	2gr,66
Température moyenne du mélange réfrigérant	—26°,34	—30°,25
Excès moyen de température du gaz entrant, sur le calorimètre	32,34	41,12
Températures moyennes, pendant les 10' initiales, du calorimètre	7,03	12,91
» » » de l'air ambiant	8,94	8,62
Températures moyennes, pendant les 10' finales, du calorimètre	5,19	8,59
» » » de l'air ambiant	9,07	8,42
Coefficients de la formule de correction A	0,1128	0,0772
» » K	0,165	0,224

	I.	II.
Élévation de température du calorimètre, observée	1°,9224	4°,1135
» » corrigée	1,9979	3,9478
Chaleur spécifique du gaz hydrogène	3,3971	3,4022.

Moyenne = 3,3996.

Cette valeur ne diffère pas sensiblement de celle que nous avons trouvée entre 0 et 200°.

Chaleur spécifique du gaz acide carbonique.

Le gaz acide carbonique a été préparé en décomposant le marbre blanc par l'acide chlorhydrique; le gaz passait dans un flacon laveur renfermant une dissolution de bicarbonate de soude.

Le poids de l'acide carbonique qui remplit le réservoir sous une pression h a été déterminé directement par des pesées, en suivant la méthode que j'ai décrite avec détail pour l'air atmosphérique (page 67); j'ai trouvé ainsi qu'il était représenté par la formule

$$\pi = Ah + Bh^2 + Ch^3,$$

dans laquelle

$$\log A = \bar{2},8882393$$
$$\log B = \bar{7},7018835$$
$$\log C = \bar{11},4146412.$$

B et C sont positifs; h exprime la pression en millimètres de mercure à 0°.

La formule à l'aide de laquelle on peut calculer le coefficient de dilatation du gaz acide carbonique, sous une pression quelconque P, exprimée en mètres de mercure à 0°, est

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_0} = 1 + A(P - 1).$$

Les constantes de cette formule ont été calculées à l'aide des données expérimentales suivantes, rapportées tome Ier, page 112.

Pressions du gaz à 0°.	Coefficient de dilatation moyen de 0 à 100°.
758,47	0,36856
901,09	0,36943
1742,73	0,37523
3589,10	0,38598.

On trouve ainsi

$$\alpha_0 = 0,003700,$$
$$\log A = \bar{2},2222344.$$

J'ai cherché à reconnaître si la présence de l'acide carbonique dans les serpentins exerçait une influence sur les constantes de la formule qui représente les effets des causes perturbatrices extérieures, ainsi que je l'avais fait pour les gaz précédents; j'ai trouvé ainsi

1re EXPÉRIENCE.

Les serpentins étant pleins d'air atmosphérique........... $\begin{cases} 0,440 = -A(5,04 - 5,40) + K, \\ 0,070 = -A(11,90 - 5,98) + K; \end{cases}$ d'où $A = 0,0665$, $K = 0,416$.

Les serpentins remplis de gaz acide carbonique.......... $\begin{cases} 0,410 = -A(5,52 - 5,70) + K, \\ 0,060 = -A(11,73 - 6,05) + K; \end{cases}$ d'où $A = 0,0597$, $K = 0,400$.

2e EXPÉRIENCE.

Serpentins remplis d'air atmosphérique................. $\begin{cases} 0,335 = -A(8,23 - 6,05) + K, \\ 0,135 = A(15,40 - 6,25) - K; \end{cases}$ d'où $A = 0,0674$, $K = 0,482$.

Serpentins avec l'acide carbonique.................. $\begin{cases} 0,300 = -A(8,66 - 6,15) + K, \\ 0,095 = A(15,28 - 6,28) - K; \end{cases}$ d'où $A = 0,0609$, $K = 0,453$.

3e EXPÉRIENCE.

Avec l'air atmosphérique....... $\begin{cases} 0,240 = -A(10,68 - 7,87) + K, \\ 0,155 = A(17,03 - 8,05) - K; \end{cases}$ d'où $A = 0,0640$, $K = 0,420$.

Avec l'acide carbonique....... $\begin{cases} 0,205 = -A(11,00 - 7,87) + K, \\ 0,190 = A(17,00 - 8,05) - K; \end{cases}$ d'où $A = 0,0679$, $K = 0,417$.

Les observations qui précèdent, et auxquelles nous pourrions en ajouter plusieurs autres conduisant au même résultat, nous montrent qu'il n'y a pas de différence sensible entre les valeurs de K obtenues pour l'air et celles qui se rapportent à l'acide carbonique.

J'ai fait deux séries d'expériences pour déterminer la chaleur spécifique du gaz acide carbonique. Voici les éléments de la première :

	I.	II.	III.	IV.
H, pression initiale du gaz dans le réservoir, en colonne de mercure à 0°	2334,6 mm.	2560,9 mm.	3604,4 mm.	2301,3 mm.
H', pression finale	1152,5	1247,7	2301,3	1017,7
τ, température du gaz dans le réservoir	4°,51	5°,09	5°,51	5°,52
P, poids de l'acide carbonique écoulé	92,126 gr.	102,374 gr.	103,154 gr.	99,524 gr.
m, durée de l'écoulement	10'	10'	6'	12'
p, poids du gaz écoulé par minute	9,21 gr.	10,24 gr.	17,19 gr.	8,29 gr.
T, température moyenne du bain d'huile	203°,74	206°,83	201°,75	203°,04
T', excès moyen de température du gaz entrant, sur le calorimètre	195,17	194,92	191,15	186,09
θ, températures moyennes, pendant les 10' initiales, du calorimètre	5,04	8,23	7,10	14,12
t, » » » de l'air ambiant	5,40	6,05	6,57	6,55
θ', températures moyennes, pendant les 10' finales, du calorimètre	11,90	15,40	14,12	19,47
t', » » » de l'air ambiant	5,98	6,25	6,55	6,70
A, coefficients de la formule de correction A	0,0665	0,0674	0,0608	0,0608
K, » » K	0,416	0,482	0,0402	0,0402
Δθ, élévation de température du calorimètre, observée	6,0323	6,5172	6,4347	5,7159
Δθ' » » corrigée	5,8998	6,5011	6,4042	6,0014
C, chaleur spécifique du gaz acide carbonique, rapportée au poids	0,21781	0,21626	0,21560	0,21510.

Log M = 2,8220372; valeur du degré du thermomètre du calorimètre = 14ᴰ,538.

Chaleur spécifique moyenne donnée par ces quatre expériences 0,21619.

2ᵉ SÉRIE.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
H	4664,24 mm.	4221,64 mm.	3844,67 mm.	4022,44 mm.	4496,5 mm.	2799,14 mm.	4504,51 mm.
H'	2968,22	1879,61	1423,73	1631,72	2349,8	921,89	1920,02
τ	2°,65	3°,15	3°,41	3°,45	2°,48	2°,79	3°,16
P	138,112 gr.	187,650 gr.	192,399 gr.	190,549 gr.	190,293 gr.	147,597 gr.	207,640 gr.

m	17'	11'	11'	11'	11'	6'	12'
p	gr. 8,12	gr. 17,06	gr. 17,49	gr. 17,32	gr. 17,29	gr. 24,60	gr. 17,30
T	211°,42	208°,35	203°,39	206°,00	207°,23	206°,16	205°,66
T'	197,73	190,66	186,36	189,42	191,52	190,29	187,41
θ	9,26	11,77	11,02	10,42	9,80	11,27	11,87
t	4,67	6,77	6,97	6,77	5,00	6,40	6,70
θ'	18,06	23,26	22,67	22,40	21,20	20,20	24,14
t'	5,62	7,05	7,25	6,88	5,20	6,82	6,67
A	D 0,08981	D 0,09652	D 0,09894	D 0,09520	D 0,09196	D 0,08989	D 0,09675
K	D 0,7922	D 1,0246	D 1,1107	D 1,2424	D 0,7418	D 0,8078	D 0,9252
Δθ	8,7792	11,487	11,5743	11,8139	11,5073	8,9441	12,3600
Δθ'	8,8621	11,6943	11,6599	11,7593	11,8754	9,1263	12,7343
C	0,21553	0,21709	0,21598	0,21638	0,21641	0,21581	0,21734.

Log M = 2,8222695; valeur du degré = 19^{D},404.

La moyenne des sept déterminations de la seconde série est..... 0,21636
La moyenne des quatre déterminations de la première série est... 0,21619

Moyenne générale....... 0,21627.

Si l'on multiplie cette chaleur spécifique de l'acide carbonique rapportée au poids par la densité de ce gaz, qui est 1,529, on obtient un nombre qui représente la chaleur spécifique de l'acide carbonique rapportée au volume pour lequel celle de l'air atmosphérique est 0,2375. Ce nombre est 0,33068.

Toutes ces déterminations ont été faites entre les températures de 0° et de 210°. Mais pour l'acide carbonique qui, dans sa compressibilité, s'écarte considérablement de la loi de Mariotte, il y avait un intérêt particulier à reconnaître si la capacité calorifique variait avec la température. Pour décider cette question, je fis trois séries d'expériences; la première à des températures inférieures à 0°, la seconde entre 0° et 100°, enfin la troisième entre 0° et 200°. Je rapporte les éléments de ces expériences :

1re SÉRIE.

Températures inférieures à 0°.

		I.	II.	III.
Pression initiale du gaz dans le réservoir, en colonne de mercure à 0°	mm.	9602,13	9800,80	9779,3
Pression finale		4269,58	4441,25	4469,6
Température du gaz dans le réservoir	°	5,8	7,65	8,85
Poids du gaz écoulé	gr.	458,56	459,23	452,58
Durée de l'écoulement		12'	12'	12'
Poids du gaz écoulé par minute	gr.	38,21	38,27	37,71
Température moyenne du bain d'huile	°	−29,044	−29,962	−25,156
Excès moyen de température du gaz entrant, sur le calorimètre		37,041	38,784	33,491
Température moyenne, pendant les 10' initiales, du calorimètre		10,68	11,53	10,62
» » » de l'air ambiant		6,52	10,62	10,49
» pendant les 10' finales, du calorimètre		5,41	6,32	6,10
» » » de l'air ambiant		7,17	11,12	10,12
Coefficients de la formule de correction A		0,0785	0,0806	0,0795
» » K		0,1083	0,1270	0,1700
Élévation de température du calorimètre, observée		5,1522	5,1883	4,4339
» » corrigée		5,0352	5,2844	4,4657
Chaleur spécifique du gaz acide carbonique en poids		0,18459	0,18475	0,18346.

La moyenne de ces trois déterminations est 0,18427.

2e SÉRIE.

Températures comprises entre 10° et 100°.

		I.	II.	III.	IV.	V.
Pression initiale du gaz dans le réservoir, en colonne de mercure à 0°	mm.	5351,84	5083,76	4878,95	6580,05	3643,32
Pression finale		1811,58	1044,85	1042,61	3640,82	1043,52
Température du gaz dans le réservoir	°	8,75	9,05	9,45	10,90	11,5
Poids du gaz écoulé	gr.	280,295	316,596	299,677	237,49	199,354
Durée de l'écoulement		7'	9'	10'	8'	7'
Poids du gaz écoulé par minute	gr.	40,042	35,17	29,97	29,69	28,48
Température moyenne du bain d'huile	°	101,55	99,76	99,64	98,82	99,88
Excès moyen de température du gaz entrant, sur le calorimètre		86,07	86,20	85,18	82,90	84,74
Température moyenne, pendant les 10' initiales, du calorimètre		11,60	9,17	10,27	12,57	12,36
» » » de l'air ambiant		11,69	11,67	12,32	15,75	14,97
» pendant les 10' finales, du calorimètre		19,10	17,83	18,43	19,02	17,92
» » » de l'air ambiant		12,15	12,25	12,87	16,55	14,44
Coefficients de la formule de correction A		0,1000	0,0819	0,0874	0,1009	0,0910
» » K		0,351	0,297	0,286	0,239	0,293
Élévation de température du calorimètre, observée		7,5087	8,5722	8,0900	6,3099	5,4261
» » corrigée		7,5947	8,5179	8,0465	6,2128	5,3262
Chaleur spécifique du gaz acide carbonique, en poids		0,20259	0,20086	0,20286	0,20308	0,20290.

La moyenne est 0,20246.

3e SÉRIE.

Températures comprises entre °10 et 210°.

	I.	II.	III.	IV.	V.
	mm.	mm.	mm.	mm.	mm.
Pression initiale du gaz dans le réservoir, en colonne de mercure à 0°.	4868,65	3385,72	4665,76	3188,36	4472,94
Pression finale	3385,12	1876,27	3189,15	1692,53	2969,93
Température du gaz dans le réservoir	7°,50	7°,55	5°,55	5°,40	5°,35
Poids du gaz écoulé	119gr,147	118gr,003	110gr,07	117gr,535	120gr,824
Durée de l'écoulement	6'	6'	6'	6'	6'
Poids du gaz écoulé par minute	19gr,86	19gr,66	19gr,84	19gr,59	20gr,14
Température moyenne du bain d'huile	206°,29	209°,51	215°,66	220°,86	220°,38
Excès moyen de température du gaz entrant, sur le calorimètre	194,07	197,24	203,97	209,54	207,13
Température moyenne, pendant les 10' initiales, du calorimètre	8,17	8,24	7,42	6,90	8,71
» » » de l'air ambiant	9,30	9,27	8,27	8,62	9,39
pendant les 10' finales, du calorimètre	16,08	16,35	16,15	15,91	17,94
» » » de l'air ambiant	9,47	9,87	7,72	8,64	9,45
Coefficients de la formule de correction A	0,0967	0,1032	0,0996	0,0800	0,0960
» » K (*)	0,571	0,584	1,0053	0,9824	1,225
Élévation de température du calorimètre, observée	7,7567	7,9091	8,3975	8,6094	8,7903
» » corrigée	7,6948	7,8439	8,2004	8,3368	8,4949
Chaleur spécifique du gaz acide carbonique	0,21416	0,21688	0,21729	0,21784	0,21844.

La moyenne de ces valeurs est 0,21692, qui ne diffère pas sensiblement de celle qui a été obtenue dans les expériences citées à la page 126.

En résumé, nous avons trouvé pour la chaleur spécifique moyenne de l'acide carbonique,

entre — 30° et + 10° 0,18427
entre 10° et 100° 0,20246
entre 10° et 210° .... 0,21692.

Ainsi, contrairement à ce qui arrive pour l'air atmosphérique et l'hydrogène, *la chaleur spécifique du gaz acide carbonique varie considérablement avec la température; elle*

(*) Le bouchon réunissant le bain d'huile au calorimètre est plus court dans les expériences III, IV et V que dans les deux précédentes; par suite, la valeur de K est plus considérable.

est d'autant plus grande, qu'on la prend entre des limites de températures plus élevées. Il est probable que la même circonstance se présente pour tous les gaz, dont l'élasticité s'écarte beaucoup de la loi de Mariotte.

Si nous désignons par λ la quantité de chaleur qu'il faut donner à l'unité de poids de gaz acide carbonique pour la chauffer de 0° à θ°, on peut poser :

$$\lambda = A\theta + B\theta^2 + C\theta^3,$$

A, B, C étant trois coefficients constants dont on peut déterminer la valeur à l'aide des trois chaleurs spécifiques moyennes que nous avons trouvées pour ce gaz dans les trois précédentes séries d'expériences.

En effet, d'après la première série, l'unité de poids de gaz acide carbonique prend, pour s'échauffer de -30° à $+10^\circ$, une quantité de chaleur égale à

$$0,18427 \times 40 = 7,3708.$$

D'après la seconde série, elle prend une quantité de chaleur égale à

$$7,3708 + 0,20246 \times 90 = 25,5922,$$

pour s'échauffer de -30° à $+100^\circ$.

Enfin, d'après la troisième série, pour s'échauffer de -30° à $+210^\circ$, elle prend une quantité de chaleur égale à

$$7,3708 + 0,21692 \times 200 = 50,7548.$$

On a donc

$$\begin{aligned} 7,3708 &= A.40 + B(40)^2 + C(40)^3 \\ 25,5922 &= A.130 + B(130)^2 + C(130)^3 \\ 50,7548 &= A.240 + B(240)^2 + C(240)^3, \end{aligned}$$

le zéro de l'échelle thermométrique étant placé à -30° du thermomètre centigrade.

Si l'on calcule les valeurs des trois constantes au moyen de ces trois équations, on trouve :

$$\log A = \bar{1},2513462$$
$$\log B = \bar{4},1640823$$
$$\log C = \bar{8},5545931,$$

et la formule qui donne les quantités de chaleur λ, que l'unité de poids de gaz acide carbonique prend pour s'échauffer de o à θ, sera

$$\lambda = A\theta + B\theta^2 - C\theta^3,$$

dans laquelle $\theta = t - 30^\circ$, t étant la température calculée sur l'échelle centigrade ordinaire.

De cette équation on déduit

$$\frac{d\lambda}{d\theta} = A + 2B\theta - 3C\theta^2;$$

$\frac{d\lambda}{d\theta}$ peut être considéré comme représentant la chaleur spécifique réelle du gaz acide carbonique à la température θ, c'est-à-dire comme la quantité de chaleur qu'il faut fournir à ce gaz pour élever sa température de θ à $\theta + 1$.

Si l'on fait successivement

$\theta = 30^\circ$ ou $t = 0$, on trouve $\frac{d\lambda}{d\theta} = 0,1870$

$\theta = 130^\circ$ ou $t = 100$, » $\frac{d\lambda}{d\theta} = 0,2145$

$\theta = 230^\circ$ ou $t = 200$, » $\frac{d\lambda}{d\theta} = 0,2396.$

On voit par là combien la chaleur spécifique réelle de l'acide carbonique augmente rapidement avec la température. Mais il est probable que cette augmentation n'est pas indéfinie, et qu'elle s'arrête à la température où le gaz suit la loi de Mariotte.

Chaleur spécifique du gaz oxyde de carbone.

L'oxyde de carbone a été préparé en chauffant l'acide oxalique cristallisé avec l'acide sulfurique concentré; on obtient ainsi un mélange de volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, que l'on fait passer à travers des flacons laveurs renfermant une dissolution de potasse caustique pour absorber l'acide carbonique, de sorte que l'oxyde de carbone parvient seul dans les cloches. Néanmoins, lorsqu'on doit préparer ainsi 200 à 300 litres de gaz oxyde de carbone, on éprouve de grandes difficultés à absorber complétement l'acide carbonique. Le passage d'un courant de gaz rapide à travers plusieurs flacons renfermant de la potasse caustique ne suffit pas; il faut laisser séjourner le gaz longtemps dans les cloches, au contact de la dissolution alcaline qui remplit la cuve, et même agiter fréquemment cette eau pour absorber les dernières traces d'acide carbonique.

Pour obtenir le gaz oxyde de carbone débarrassé d'acide carbonique, j'ai été obligé d'employer un appareil absorbeur particulier, qui m'a rendu de bons services dans beaucoup de circonstances analogues. Cet appareil se compose d'une cuvette cylindrique en verre ABCD (fig. 14), sur laquelle on mastique un couvercle en laiton ou en fer-blanc FG. Ce couvercle porte une série de cylindres métalliques, concentriques, soudés hermétiquement au couvercle. Le bord inférieur de ces cylindres reste au contraire libre, et ne descend pas jusqu'au fond de la cuvette. Chacun de ces cylindres est percé de trous disposés suivant un cercle horizontal. Le

niveau de ce cercle est à 3 centimètres du fond de la cuvette pour le cylindre central, à $4\frac{1}{2}$ pour le premier cylindre enveloppant, à 6 centimètres pour le second, et ainsi de suite. Le vase est placé sur un trépied à vis calantes, à l'aide duquel on peut mettre les bords inférieurs des cylindres parfaitement horizontaux.

Dans l'expérience qui nous occupe, on remplissait le vase, à moitié, d'une dissolution de potasse caustique. On faisait arriver par la tubulure centrale *mn* le mélange de gaz oxyde de carbone et acide carbonique, qui déprimait le liquide dans le cylindre central 1, jusqu'à ce qu'il fût au-dessous du niveau des ouvertures dont ce cylindre est percé; le gaz s'échappait alors sous forme de bulles à travers ces ouvertures, et s'élevait dans l'espace annulaire 2,2, dont il s'échappait de nouveau, sous forme d'un grand nombre de petites bulles, à travers les trous plus nombreux du second cylindre, pour se rendre dans le second espace annulaire 3,3; et ainsi de suite. Le gaz, avant de s'échapper par la tubulure *o*, est donc obligé de traverser un grand nombre de fois la dissolution alcaline, sous la forme d'une foule de petites bulles qui se reforment à chaque nouveau passage, et qui rencontrent une dissolution alcaline de plus en plus pure, à mesure qu'elles arrivent dans un compartiment annulaire plus éloigné de l'axe du vase. Le gaz se trouve donc dans des conditions éminemment favorables pour se débarrasser complétement de son acide carbonique au contact de la liqueur alcaline. Lorsque l'appareil est convenablement construit, il suffit de le régler au moyen des vis calantes, pour que les bulles se dégagent, simultanément, sur tout le pour-

tour des couronnes. Cet appareil peut servir également pour absorber et peser de grandes quantités d'acide carbonique, dans des opérations analytiques.

Le poids de l'oxyde de carbone qui remplit notre réservoir sous une pression H exprimée en mètres de mercure à 0°, est donné par la formule suivante, qui a été calculée d'après des expériences directes sur la compressibilité de ce gaz :

$$P = 50^{gr},694 \cdot \delta \cdot \frac{H}{0,760}\left[1 + A(H - 0,760) - B(H - 0,760)^2\right],$$

dans laquelle on a

$$\log A = \bar{3},7805656,$$
$$\log B = \bar{4},8489327.$$

δ est la densité du gaz oxyde de carbone par rapport à l'air, ou $\delta = 0,9673$.

Voici les données des expériences que j'ai faites sur le gaz oxyde de carbone :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Pression initiale du gaz dans le réservoir, en colonne de mercure à 0°	mm. 1791,3	mm. 2310,03	mm. 2518,47	mm. 3538,74	mm. 3507,47
Pression finale	907,65	885,50	930,64	852,55	858,66
Température du gaz dans le réservoir	4°,11	7°,57	9°,29	4°,85	6°,60
Poids du gaz écoulé	gr. 43,037	gr. 68,657	gr. 76,064	gr. 131,016	gr. 128,357
Durée de l'écoulement	8'	15'	10'	11'	11'
Poids du gaz écoulé par minute	gr. 5,38	gr. 4,58	gr. 7,61	gr. 11,90	gr. 11,67
Température moyenne du bain d'huile	165°,72	172°,61	177°,76	207°,34	208°,66
Excès moyen de température du gaz entrant, sur le calorimètre	157,49	157,44	162,91	190,45	188,07
Température moyenne, pendant les 10' initiales, du calorimètre	6,63	12,55	12,38	11,99	15,77
» » » de l'air ambiant	5,90	11,25	9,92	9,40	12,10
» pendant les 10' finales, du calorimètre	10,10	17,20	17,41	21,55	24,85
» » » de l'air ambiant	6,28	11,58	10,05	10,67	11,90
Coefficients de la formule de correction A	D 0,0550	D 0,0590	D 0,0592	D 0,0947	D 0,0951
» » K	D 0,360	D 0,407	D 0,406	D 0,9752	D 0,9188
Élévation de température du calorimètre, observée	2,6413	4,0754	4,5878	9,3871	9,0240
» » corrigée	2,4953	3,9302	4,5439	9,2435	9,0828
Chaleur spécifique du gaz oxyde de carbone, en poids	0,2443	0,2415	0,2434	0,2461	0,2498

Dans les expériences I, II, III, $\log M = 2,8220372$; valeur du degré $= 14^D,538$.

Dans les expériences IV et V, $\log M = 2,8222695$; valeur du degré $= 19^D,404$.

Je me suis assuré que la présence du gaz oxyde de carbone n'exerce pas sur les coefficients de la formule de correction une influence notablement différente de celle de l'air. Ainsi, dans l'expérience n° I, on a eu :

quand les serpentins étaient remplis d'air....... A = 0,0550, K = 0,360;
lorsqu'ils étaient pleins d'oxyde de carbone..... A = 0,0577, K = 0,358.

Dans l'expérience n° III, on a trouvé :

serpentins pleins d'air...................... A = 0,0592, K = 0,406;
» remplis d'oxyde de carbone......... A = 0,0652, K = 0,424.

Les cinq valeurs que nous venons de trouver pour la chaleur spécifique du gaz oxyde de carbone présentent entre elles des différences plus grandes que celles qui ont été obtenues pour les gaz précédents. Cela tient à la difficulté que l'on rencontre à préparer de très-grandes quantités de ce gaz à l'état de pureté. Les analyses eudiométriques auxquelles j'ai soumis le gaz après chaque expérience ont constamment révélé la présence de quelques centièmes de gaz étranger non absorbable par la potasse.

La moyenne des cinq déterminations donne 0,2450 pour la chaleur spécifique du gaz oxyde de carbone, rapportée au poids. Le produit de ce nombre par la densité 0,967 du gaz est 0,2370; il représente la capacité calorifique du gaz oxyde de carbone en volume, celle d'un pareil volume d'air atmosphérique étant 0,2375. On peut donc conclure que *la chaleur spécifique en volume du gaz oxyde de carbone est la même que celle de l'air.*

Chaleur spécifique du protoxyde d'azote.

Le protoxyde d'azote a été préparé en chauffant dans une cornue de verre de l'azotate d'ammoniaque cristallisé. Le gaz

traversait, au sortir de la cornue, un flacon laveur contenant de l'eau, puis un second flacon renfermant de l'acide sulfurique faible; enfin, il était recueilli dans les cloches, où il séjournait pendant quelque temps au contact d'une dissolution alcaline. Le protoxyde d'azote que l'on obtient par la décomposition de l'azotate d'ammoniaque est rarement pur; il renferme de l'azote, qui provient, probablement, de la présence d'une petite quantité d'azotite d'ammoniaque. Je ne suis pas parvenu à éviter la formation de cette petite quantité d'azote, en employant l'azotate d'ammoniaque le plus pur que j'aie pu me procurer dans le commerce, ni même en me servant d'un sel que j'avais préparé avec le plus grand soin. La proportion de gaz azote est d'ailleurs variable suivant la nature du sel, et, peut-être, suivant la manière dont l'opération est conduite. Cette circonstance ne m'a pas permis d'obtenir pour le protoxyde d'azote des nombres aussi concordants que pour les gaz que l'on prépare facilement à l'état de pureté.

Le poids du gaz protoxyde d'azote qui remplit notre réservoir sous la pression H, exprimée en mètres de mercure à 0^0, a été calculé à l'aide de la formule suivante, déduite d'expériences directes sur la compressibilité de ce gaz:

$$P = \frac{\pi}{0,760} \cdot \delta \cdot H[1 + A(H - 0,760) + B(H - 0,760)^2],$$

dans laquelle

$$\log \frac{\pi}{0,760} = 1,7049054$$
$$\log A = \bar{3},8146743$$
$$\log B = \bar{4},6670487.$$

A et B sont tous deux positifs; δ est la densité du protoxyde d'azote par rapport à l'air, savoir: $\delta = 1,5241$.

J'ai fait deux séries d'expériences sur le protoxyde d'a-

zote. Dans la première, qui se compose des expériences I et II, j'ai négligé de faire l'analyse du gaz; dans la seconde, qui se compose des expériences III, IV et V, j'ai fait l'analyse du gaz resté dans le réservoir après chaque expérience.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Pression initiale du gaz dans le réservoir, en colonne de mercure à 0°.	mm. 2302,14	mm. 2236,41	mm. 3418,77	mm. 3551,9	mm. 3512,66
Pression finale	1020,17	947,77	1316,65	1445,98	1377,30
Température du gaz dans le réservoir	5°,59	4°,78	2°,93	3°,68	5°,00
Poids du gaz écoulé	gr. 98,805	gr. 99,423	gr. 165,600	gr. 165,296	gr. 166,885
Durée de l'écoulement	12'	13'	10'	10'	10'
Poids du gaz écoulé par minute	gr. 8,23	gr. 7,65	gr. 16,56	gr. 16,53	gr. 16,69
Température moyenne du bain d'huile	162°,55	167°,47	208°,11	204°,23	208°,73
Excès moyen de température du gaz entrant, sur le calorimètre	151,52	156,84	193,46	188,99	192,10
Température moyenne, pendant les 10' initiales, du calorimètre	8,02	7,80	9,18	9,79	11,10
» » » de l'air ambiant	5,03	3,98	6,15	6,37	8,58
» pendant les 10' finales, du calorimètre	13,20	13,11	19,96	20,45	21,87
» » » de l'air ambiant	5,18	4,32	6,63	6,70	8,52
Coefficients de la formule de correction A	» 0,0576	» 0,0614	» 0,0906	» 0,0940	» 0,0969
» » K	» 0,347	» 0,384	» 0,8895	» 1,006	» 0,8743
Élévation de température du calorimètre, observée	4,8802	5,1017	10,6980	10,524	10,719
» » corrigée	4,9059	5,1737	10,7576	10,5439	10,8431
Chaleur spécifique du protoxyde d'azote, en poids	0,21752	0,22023	0,22301	0,22416	0,22464.

Dans les expériences I et II, on a $\log M = 2,8220372$; valeur du degré $= 14^p,538$.

Dans les expériences III, IV et V, $\log M = 2,8222695$; valeur du degré $= 19^p,404$.

Le gaz employé dans l'expérience n° III renfermait..... 4 % d'azote en volume.

Celui de l'expérience IV en contenait.................. 2,5 % »

Enfin le gaz de l'expérience V en renfermait........... 3 % »

La chaleur spécifique d'un volume d'air étant représentée par 0,2375, celle d'un pareil volume de protoxyde d'azote impur se calculera en multipliant la chaleur spécifique en poids de ce gaz par sa densité; on aura ainsi :

d'après l'expérience III..... 0,3399
» IV..... 0,34165
» V..... 0,34237

Comme la chaleur spécifique du gaz azote en volume est 0,2375, il est facile de calculer la chaleur spécifique en volume du gaz protoxyde d'azote pur, d'après celle du gaz impur, dont la composition est connue. On trouve ainsi que la chaleur spécifique du gaz protoxyde d'azote en volume est

d'après l'expérience III.....	0,3442
» IV.....	0,3443
» V......	0,3456
Moyenne.....	0,3447

et la chaleur spécifique de ce gaz en poids sera alors 0,22616.

Comme le protoxyde d'azote s'écarte notablement de la loi de Mariotte, il est probable que sa chaleur spécifique varie avec la température. Cette variation se reconnaît même dans nos expériences; car les expériences III, IV et V, faites entre 200° et 210°, ont donné des valeurs plus grandes pour la chaleur spécifique que les expériences I et II, qui ont été exécutées entre 160° et 170°.

Chaleur spécifique du deutoxyde d'azote.

J'ai préparé d'abord le deutoxyde d'azote en attaquant le cuivre par de l'acide azotique étendu ; mais je n'ai pas tardé à reconnaître que le gaz ainsi obtenu est très-impur, et qu'il est mélangé de quantités plus ou moins considérables de protoxyde d'azote et d'azote libre. On le reconnaît facilement en traitant le gaz par une dissolution de permanganate de potasse qui dissout le deutoxyde d'azote seul, et analysant ensuite le résidu gazeux. On obtient, au contraire, ce gaz très-pur en chauffant un mélange de protochlorure de fer, d'acide chlorhydrique et d'azotate de potasse. C'est par ce dernier

procédé que j'ai préparé celui qui a servi à mes expériences.

Le poids du gaz remplissant le réservoir à 0°, et sous une pression H exprimée en mètres de mercure, est donné par la formule

$$P = \frac{\pi}{0,760} \cdot \delta \cdot H[1 + A(H - 0,760) - B(H - 0,760)^2],$$

dans laquelle

$$\log \frac{\pi}{0,760} = 1,7049054$$
$$\log A = \bar{3},4465181$$
$$\log B = \bar{4},4395015;$$

δ est la densité du deutoxyde d'azote par rapport à l'air; $\delta = 1,0384$.

Voici les données des deux expériences qui ont été faites :

	I.	II.
Pression initiale du gaz dans le réservoir, en colonne de mercure à 0°	mm. 2093,16	mm. 2358,65
Pression finale	920,04	962,15
Température du gaz dans le réservoir	5°,85	6°,04
Poids du gaz écoulé	gr. 60,773	gr. 73,718
Durée de l'écoulement	15′	12′
Poids du gaz écoulé par minute	gr. 4,06	gr. 6,14
Température moyenne du bain d'huile	169°,27	174°,25
Excès moyen de température du gaz entrant, sur le calorimètre	157,42	160,64
Température moyenne, pendant les 10′ initiales, du calorimètre	9,83	11,21
» » » de l'air ambiant	7,50	6,75
» pendant les 10′ finales, du calorimètre	13,97	15,95
» » » de l'air ambiant	8,00	6,88
Coefficients de la formule de correction A	D 0,0673	D 0,0597
» » K	D 0,427	D 0,516
Élévation de température du calorimètre, observée	3,4701	4,1029
» » corrigée	3,3446	4,0496
Chaleur spécifique du deutoxyde d'azote, en poids	0,23206	0,23140.

La moyenne de ces deux valeurs est 0,23173.

Log M = 2,8220372; valeur du degré du thermomètre du calorimètre = 14ᵖ,538.

La chaleur spécifique de l'air étant 0,2375, celle d'un égal volume de deutoxyde d'azote sera

$$0,23173 \cdot 1,0384 = 0,24063.$$

Ainsi, *le deutoxyde d'azote a sensiblement la même chaleur spécifique que l'air atmosphérique, quand on considère des volumes égaux des deux gaz.*

Chaleur spécifique de l'hydrogène protocarboné C^2H^4.

L'hydrogène protocarboné a été préparé en chauffant dans une cornue de grès un mélange d'acétate de soude et de chaux sodée. Le gaz que l'on obtient ainsi, au moins quand on opère en grand comme j'étais obligé de le faire, n'est jamais pur; il renferme, en proportions variables, d'autres gaz ou vapeurs, dont je n'ai pas réussi à le débarrasser. L'analyse eudiométrique donne l'hydrogène et le carbone dans les proportions qui conviennent à la formule C^2H^4; mais on a toujours reconnu un déchet sensible sur la quantité totale de gaz soumise à l'analyse. Je ne donnerai ici que les deux expériences faites sur un gaz qui, d'après les analyses eudiométriques, paraissait le plus près de l'état de pureté.

La formule à l'aide de laquelle on calculait le poids du gaz contenu dans le réservoir sous la pression H exprimée en mètres de mercure à 0°, et qui a été déduite d'expériences directes faites sur la compressibilité du gaz hydrogène protocarboné, est la suivante :

$$P = \frac{\pi}{0,760} \cdot \delta \cdot H[1 + A(H - 0,760) - B(H - 0,760)^2],$$

dans laquelle

$$\log \frac{\pi}{0,760} = 1,7049054$$
$$\log A = \bar{3},8599698$$
$$\log B = \bar{4},6613392$$
$$\delta = 0,5527.$$

	I.	II.
	mm.	mm.
Pression initiale du gaz dans le réservoir, en colonne de mercure à 0°	3181,42	3670,44
Pression finale	1016,30	1551,14
Température du gaz dans le réservoir	5°,90	5°,20
Poids du gaz écoulé	60gr,418	59gr,421
Durée de l'écoulement	9′	9′
Poids du gaz écoulé par minute	6gr,71	6gr,60
Température moyenne du bain d'huile	207°,60	209°,17
Excès moyen de température du gaz entrant, sur le calorimètre	188,96	191,99
Température moyenne, pendant les 10′ initiales, du calorimètre	13,22	12,06
» » » de l'air ambiant	9,63	8,92
» pendant les 10′ finales, du calorimètre	23,60	22,08
» » » de l'air ambiant	9,70	8,90
Coefficients de la formule de correction A	0D,0960	0D,09552
» » K	1D,0947	0D,8099
Élévation de température du calorimètre, observée	10,2502	10,0026
» » corrigée	10,2708	10,1070
Chaleur spécifique de l'hydrogène protocarboné, rapportée au poids	0,59750	0,58840

Log M = 2,8222695 ; valeur du degré = 19D,404.

La moyenne de ces deux expériences donne pour la chaleur spécifique de l'hydrogène protocarboné, rapportée au poids, 0,59295.

La chaleur spécifique de ce gaz, en volume, serait donc 0,32772, celle d'un pareil volume d'air étant 0,2375.

Chaleur spécifique de l'hydrogène bicarboné.

J'ai préparé ce gaz en chauffant dans une grande cornue une partie d'alcool et quatre parties d'acide sulfurique. Le gaz traversait un premier flacon laveur renfermant plusieurs kilogrammes d'acide sulfurique concentré, puis un second flacon renfermant une dissolution de potasse caustique. Il séjournait dans les cloches au contact d'une dissolution alcaline; enfin, au sortir des cloches il traversait une éprou-

vette remplie de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré. Les chimistes savent que cette préparation est extrêmement pénible, à cause du boursouflement que le mélange éprouve dans la cornue; elle est presque impraticable quand on a besoin de volumes considérables de gaz. La précaution, indiquée récemment par M. Wöhler, d'ajouter au mélange une grande quantité de sable, remédie en partie à cet inconvénient; mais j'ignorais cet expédient à l'époque, déjà ancienne, où j'ai fait mes expériences. D'ailleurs le gaz que l'on obtient par cette réaction est loin d'être pur; les analyses eudiométriques auxquelles je l'ai soumis donnaient bien l'hydrogène et le carbone dans les proportions qui constituent la formule C^4H^4; mais j'ai trouvé constamment des différences, d'ailleurs variables dans les diverses préparations, sur l'état de condensation. Je ne puis donc pas certifier que mes expériences ont eu lieu sur de l'hydrogène bicarboné pur; les deux expériences que je vais citer présentent entre elles une différence assez considérable, qui prouve que le gaz n'avait pas la même composition.

	I.	II.
Pression initiale du gaz dans le réservoir, en colonne de mercure à 0°	mm. 2118,8	mm. 1518,32
Pression finale	905,24	780,95
Température du gaz dans le réservoir	5°,25	5°,40
Poids du gaz écoulé	gr. 60,524	gr. 36,756
Durée de l'écoulement	4'	4'
Poids du gaz écoulé par minute	gr. 15,13	gr. 9,189
Température moyenne du bain d'huile	201°,25	203°,38
Excès moyen de température du gaz entrant, sur le calorimètre	191,04	193,76
Température moyenne, pendant les 10' initiales, du calorimètre	6,40	6,94
» » » de l'air ambiant	9,57	8,94
» pendant les 10' finales, du calorimètre	14,54	12,13
» » » de l'air ambiant	10,02	9,42

	D	D
Coefficients de la formule de correction A	0,0819	0,0785
	D	D
» » K	0,875	0,943
Élévation de température du calorimètre, observée	7,7180	4,7233
» » corrigée	7,5790	4,4265
Chaleur spécifique de l'hydrogène bicarboné, rapportée au poids	0,4147	0,3933

La moyenne donne pour la chaleur spécifique de l'hydrogène bicarboné, en poids, 0,4040.

La chaleur spécifique de l'air en volume étant représentée par 0,2375, on obtiendra la valeur correspondante pour l'hydrogène bicarboné, en multipliant le nombre 0,4040 par la densité 0,9672 de ce gaz; on trouve ainsi 0,4106.

Expériences sur les gaz qui ne peuvent pas être renfermés dans le réservoir en cuivre.

Beaucoup de gaz, dont il y aurait grand intérêt à connaître la chaleur spécifique, ne peuvent pas être renfermés dans notre réservoir en cuivre, ni être mis en contact avec les serpentins en laiton, sans attaquer le métal, et changer de nature; quelques-uns même ne pourraient pas être mis, impunément, au contact du mercure. Pour déterminer leur chaleur spécifique, on est obligé de les faire passer directement, des appareils chimiques où ils prennent naissance, dans le serpentin du bain d'huile qui les échauffe, puis dans le calorimètre qui leur enlève leur excès de chaleur. Mais, dans ce cas, il n'est plus possible d'obtenir des courants gazeux animés de vitesse constante. J'ai voulu m'assurer, par des expériences sur l'air atmosphérique, si la vitesse uniforme du courant était nécessaire à l'exactitude des résultats, et si l'on n'obtiendrait pas des résultats exacts avec des vitesses variables, en employant une méthode convenable

pour apprécier l'excès moyen de température du gaz entrant sur le calorimètre pendant la durée de l'écoulement.

A cet effet, je donnais, dès l'origine de l'écoulement, une position déterminée à la vis régulatrice de l'appareil, et l'on ne touchait plus à cette vis pendant toute la durée de l'écoulement. La vitesse du courant diminuait donc, successivement, à mesure que la pression devenait moindre dans le réservoir. L'expérience était, d'ailleurs, conduite exactement comme dans le cas où le courant était régularisé; mais l'excès moyen de température du gaz entrant sur le calorimètre ne pouvait plus être calculé de la même manière, puisque les quantités de gaz qui traversaient l'appareil pendant chaque minute étaient très-différentes. On admettait que, pendant chaque minute, la quantité de gaz qui traversait l'appareil était proportionnelle à l'élévation de température que l'on avait observée pendant cette minute sur le thermomètre du calorimètre, et que le nombre de degrés dont ce gaz s'était refroidi était représenté par la différence qui existe entre la moyenne des températures du bain d'huile, au commencement et à la fin de cette minute, et la moyenne des températures indiquées, aux mêmes instants, par le thermomètre du calorimètre. On faisait donc la somme des produits des élévations de température du calorimètre pendant chaque minute, par les différences correspondantes entre les températures du bain d'huile et celles du calorimètre. On divisait cette somme par l'élévation totale de température que le calorimètre avait subie pendant l'écoulement; le quotient qu'on obtenait ainsi était considéré comme représentant l'abaissement moyen de température que la totalité du gaz avait subie pendant son passage dans le calorimètre. J'ai eu soin de faire

ces expériences avec des vitesses de courant d'air très-différentes, afin de me placer, sous ce rapport, dans toutes les conditions de vitesse que je pouvais rencontrer dans mes expériences sur les gaz corrosifs. Je dois prévenir que, dans ces expériences, j'ai calculé le poids de l'air écoulé, en appliquant simplement la loi de Mariotte aux pressions observées avant et après l'écoulement. Il eût été plus exact de les calculer à l'aide de la formule de la page 70, mais les différences qui en résulteraient sont trop petites pour que j'aie cru utile de recommencer les calculs.

PRESSION initiale du gaz dans le réservoir. (1)	PRESSION finale du gaz dans le réservoir. (2)	POIDS de l'air écoulé. (3)	DURÉE de l'écoulement. (4)	POIDS moyen de l'air écoulé par minute. (5)	EXCÈS moyen de température du gaz entrant. (6)	ÉLÉVATION de température du calorimètre corrigée. (7)	CHALEUR spécifique de l'air, rapportée au poids. (8)
mm	mm	gr.		gr.	°	°	°
4486,6	2424,65	100,67	4'	25,16	144,10	5,1972	0,23782
2424 6	1363 05	51 83	5	10 36	141 42	2 6107	0 23644
6338 7	4791 4	76 04	5	11 21	167 93	4 5649	0 23731
4791 4	3087 9	83 71	8	10 46	168 66	5 0650	0 23812
3094 4	1503 0	78 16	14	5 58	160 53	4 4733	0 23666
5099 4	2330 0	136 52	16	8 53	151 43	7 3576	0 23625
5541 8	3580 1	96 80	10	9 68	166 08	5 7608	0 23787
3560 1	1617 8	96 89	17	5 70	162 67	5 6132	0 23610
4941 8	3068 3	92 45	10	9 24	160 68	5 3108	0 23733
5401 5	3555 1	94 08	9	10 45	156 24	5 2490	0 23704
3555 1	1842 9	84 50	14	6 04	150 94	4 5670	0 23769

Log M = 2,8220362 ; valeur du degré = 14,,538.

La moyenne de toutes ces déterminations donne 0,23718 pour la chaleur spécifique de l'air. Ce nombre est presque

identique avec ceux que nous avons obtenus dans les précédentes séries d'expériences qui ont eu lieu avec des courants réguliers. Il est donc bien établi qu'il n'est pas nécessaire, pour l'exactitude des déterminations, de régulariser la vitesse de l'écoulement du courant gazeux, pourvu que l'on calcule l'abaissement moyen de température subi par la masse totale du gaz, d'après la méthode que nous venons d'indiquer.

Chaleur spécifique du gaz acide sulfureux.

L'acide sulfureux a été préparé en chauffant du cuivre métallique avec de l'acide sulfurique concentré. Le gaz était amené dans un flacon tubulé renfermant de l'acide sulfurique concentré, puis dans une éprouvette remplie de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique, enfin dans un récipient entouré d'un mélange réfrigérant, dans lequel le gaz se condensait à l'état liquide. L'acide sulfureux liquide était versé dans un ballon en verre épais, surmonté d'un robinet en laiton, à l'aide duquel on pouvait le conserver à l'état liquide. On pesait exactement ce ballon avant l'expérience qui avait pour but de déterminer la chaleur spécifique du gaz; puis on établissait une communication hermétique entre la tubulure du ballon et le serpentin du bain d'huile. Tout l'appareil étant disposé comme à l'ordinaire, et l'observation de la variation que subit la température du calorimètre par les causes perturbatrices ayant été déterminée pendant les dix premières minutes, on ouvrait le robinet du ballon; puis, à l'aide d'une lampe à alcool, on déterminait la distillation, aussi régulière

que possible, de l'acide sulfureux à travers l'appareil. Lorsqu'une quantité suffisante de gaz avait passé, on fermait le robinet du ballon, et l'on terminait l'expérience comme à l'ordinaire, par l'observation de la variation de température du calorimètre pendant les 10 minutes finales. Le ballon était alors pesé de nouveau, et la diminution de poids qu'il avait subie entre ses deux pesées successives donnait le poids de l'acide sulfureux qui avait traversé l'appareil.

J'ai fait deux séries d'expériences sur le gaz acide sulfureux, à plusieurs années d'intervalle. La première série se compose des expériences I et II; les expériences III et IV forment la seconde.

	I.	II.	III.	IV.
Poids de l'acide sulfureux ayant traversé l'appareil	109,977 gr.	109,673 gr.	189,120 gr.	175,139 gr.
Durée de l'écoulement	9'	8'	12'	10'
Poids du gaz écoulé par minute	12,29 gr.	13,71 gr.	15,76 gr.	17,51 gr.
Excès moyen de température du gaz entrant, sur le calorimètre	185°,37	181°,77	188°,32	188°,31
Température moyenne, pendant les 10' initiales, du calorimètre	10,30	15,22	9,32	11,43
» » » de l'air ambiant	8,40	8,05	10,50	11,20
» pendant les 10' finales, du calorimètre	15,22	19,52	17,99	19,47
» » » de l'air ambiant	8,05	7,50	10,25	11,10
Coefficients de la formule de correction A	0,0721	0,0701	0,0790	0,0872
» » K	0,517	0,503	0,607	0,730
Élévation de température du calorimètre, observée	4,8217	4,4296	8,4830	7,8735
» « corrigée	4,7216	4,6000	8,3032	7,7360
Chaleur spécifique de l'acide sulfureux, en poids	0,15375	0,15317	0,15484	0,15578.

Log M = 2,8222695; valeur du degré = 19ᵖ,404.

La moyenne des expériences de la 1[re] série est.... 0,15346,

» » 2[e] série....... 0,15531.

La densité théorique du gaz acide sulfureux étant 2,2112, si l'on multiplie la chaleur spécifique en poids par cette densité, on obtient la chaleur spécifique en volume du gaz acide

sulfureux, celle d'un pareil volume d'air étant représentée par 0,2375. On trouve ainsi :

1re série...... 0,33933,
2e série...... 0,34342.

Chaleur spécifique de l'éther chlorhydrique.

L'éther chlorhydrique employé à la première expérience a été préparé en traitant de l'alcool absolu par une dissolution aqueuse d'acide chlorhydrique saturée à la température de 0°, puis distillant à une température peu élevée. La vapeur, au sortir de la cornue, traversait un flacon laveur renfermant un peu d'eau, et se rendait dans un récipient refroidi par un mélange de glace et de sel marin. Le produit distillé a été mis à digérer, pendant vingt-quatre heures, avec la moitié de son volume de chlorure de calcium réduit en poudre fine, puis distillé de nouveau. Enfin, on l'a distillé, une dernière fois, sur du chlorure de calcium pulvérisé. L'éther chlorhydrique de la seconde expérience a été obtenu en saturant de l'alcool absolu, maintenu à 0°, par du gaz acide chlorhydrique sec. Le mélange a été soumis ensuite à une distillation ménagée. Le produit a été purifié comme dans la première opération.

La détermination de la chaleur spécifique a été faite en opérant exactement de la même manière que pour l'acide sulfureux; mais on a eu soin de faire les expériences pendant la saison chaude, pour que l'éther chlorhydrique ne puisse pas se condenser dans le calorimètre.

	I.	II.
Poids de l'éther chlorhydrique qui a traversé l'appareil	gr. 82,075	gr. 122,245
Durée de l'écoulement	20′	20′
Poids du gaz écoulé par minute	gr. 4,11	gr. 6,11
Excès moyen de température du gaz entrant, sur le calorimètre	171°,77	172°,61
Température moyenne, pendant les 10′ initiales, du calorimètre	19,57	18,86
» » » de l'air ambiant	23,93	25,0
» pendant les 10′ finales, du calorimètre	26,15	28,45
» » » de l'air ambiant	24,62	25,35
Coefficients de la formule de correction A	D 0,0628	D 0,0807
» » K	D 0,426	D 0,295
Élévation de température du calorimètre, observée	6,3732	9,4220
» » corrigée	5,7003	8,8730
Chaleur spécifique de l'éther chlorhydrique, en poids	0,26840	0,27913.

Les résultats de ces deux expériences ne s'accordent pas bien; cela tient probablement à ce que l'éther chlorhydrique n'était pas dans le même état de pureté pour chacune d'elles; peut-être aussi, en partie, à ce que la distillation a été menée trop lentement. Au reste, la préparation de cette substance présente des difficultés.

La moyenne des deux déterminations est 0,27376. La densité de l'éther chlorhydrique étant 2,2268, le produit de cette densité par 0,27376 est 0,60961; c'est la chaleur spécifique en volume du gaz éther chlorhydrique, quand celle d'un égal volume d'air atmosphérique est 0,2375.

Pour les gaz et les vapeurs qui attaquent le laiton, j'ai eu recours à des appareils en platine.

J'ai remplacé le bain d'huile qui avait servi dans les précédentes expériences par un autre vase, complétement semblable, mais dont le serpentin, de 6 mètres de longueur,

était formé par un tube de platine, sans soudure, de 6 millimètres de diamètre intérieur. Ce tube n'a pas pu être obtenu d'une seule pièce; il a fallu réunir quatre bouts de tube, dont les extrémités, bien rodées l'une dans l'autre, ont été soudées à l'or.

Le serpentin du calorimètre se compose d'un creuset de platine *abc* (fig. 15), ayant 55 millimètres de diamètre et 50 millimètres de hauteur, recouvert d'un couvercle bombé *adc*, du même métal, qui est exactement soudé à l'or sur le pourtour du creuset. Un serpentin de platine, ayant environ 2 mètres de développement, est soudé par une de ses extrémités, en *d*, sur le couvercle. Une tubulure inclinée *fg*, en platine, est soudée sur le même couvercle. Enfin, ce serpentin complexe est maintenu dans un vase cylindrique en laiton ABCD, de 86 millimètres de diamètre et de 137 millimètres de hauteur. L'ensemble de ces pièces constitue le calorimètre qui, pendant l'expérience, est relié au serpentin du bain d'huile, exactement comme l'était le calorimètre en laiton des expériences précédentes.

Le serpentin en platine pèse...........	269gr,53,	valeur en eau..	8gr,741
Poids du vase en laiton et de l'agitateur..	116,31	»	10,923
Valeur en eau du réservoir du thermomètre plongé...............			0,597
Poids de l'eau que l'on introduit, chaque fois, dans le calorimètre....			591,239
Valeur totale en eau du calorimètre..........................			611,500,

dont $\log M = 2{,}7863965.$

Chaleur spécifique du chlore.

Pour déterminer la chaleur spécifique du gaz chlore, il fallait faire passer un courant rapide de chlore à travers

l'appareil en platine que je viens de décrire, de manière à connaître exactement la quantité de chlore qui avait traversé le calorimètre à la fin de l'expérience. L'action corrosive violente que le chlore exerce sur tous nos métaux usuels ne permettait pas de recueillir le gaz à l'avance dans un réservoir; il fallait, de toute nécessité, produire un dégagement rapide de chlore dans un appareil chimique, et le diriger, immédiatement, à travers les serpentins.

La figure 16 représente l'appareil complet établi pour la détermination de la chaleur spécifique du chlore, y compris les appareils nécessaires à la production de ce gaz, et à son absorption après la sortie du calorimètre. Dans un ballon A, de 15 à 20 litres de capacité, on place du peroxyde de manganèse très-divisé, du sel marin et de l'acide chlorhydrique concentré. Le gaz chlore qui se produit par cette réaction est amené par un large tube *abc* dans un flacon laveur C, d'une forme particulière, et renfermant de l'eau pour condenser l'acide chlorhydrique entraîné. De là, il se rend dans une large éprouvette D, remplie de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré, qui lui enlève la vapeur d'eau; enfin, à l'aide d'un caoutchouc, on dirige le gaz à travers le serpentin en platine du bain d'huile E, puis à travers le calorimètre en platine F. A côté du ballon de dégagement A, se trouve un second ballon B renfermant de l'acide sulfurique concentré. Un tube de verre *efg*, faisant office de siphon, réunit l'intérieur des deux ballons, et sert à conduire l'acide sulfurique du ballon B dans le ballon A, au moment où l'on veut activer le dégagement du chlore. Afin de pouvoir régler facilement l'introduction de l'acide sulfurique, on a fait communiquer, à l'aide d'un tube de plomb *hi*, le ballon

B avec un flacon F, dans lequel on peut comprimer l'air à volonté, au moyen d'une petite pompe à main, ou mieux en faisant communiquer ce flacon avec notre réservoir à air, muni de sa vis régulatrice qui permet d'y faire arriver un courant d'air régulier et aussi lent qu'on le désire. On se règle, pour cela, sur les indications du manomètre M.

On détermine le poids du chlore qui a traversé l'appareil calorimétrique en absorbant ce gaz, immédiatement à sa sortie, dans des appareils absorbants que l'on peut peser avant et après. Les appareils que l'on emploie ordinairement pour cet usage dans les laboratoires de chimie seraient insuffisants pour absorber d'aussi grandes quantités de gaz dans l'espace d'un petit nombre de minutes. Voici l'appareil que j'ai employé; il a parfaitement rempli son but sans occasionner ni perte sur le gaz, ni changement considérable de pression dans les tubes qu'il parcourt:

Une cuve cylindrique en verre N, de $0^m,30$ de diamètre et $0^m,25$ de hauteur, est fermée par un couvercle en laiton *kl*, recouvert intérieurement de mastic à la résine, et fixé hermétiquement sur le vase de verre à l'aide du même mastic. Le couvercle, dont la fig. 18 montre une coupe, porte deux tubulures, l'une centrale *m*, par laquelle le gaz arrive au sortir du calorimètre; l'autre latérale *n*, qui lui donne issue. Dans la tubulure centrale *m* on engage, à l'aide d'un bouchon recouvert de mastic, un entonnoir *o*, très-évasé et renversé, dont le bord a été entaillé à la meule, suivant des dentelures aiguës ayant la même profondeur. On place dans ce vase une dissolution de potasse caustique, plus que suffisante pour absorber le chlore à l'état d'hypochlorite, et dont le niveau doit s'élever de 1 à 2 centimètres au-dessus des angles

aigus des dentelures de l'entonnoir. Le vase N est d'ailleurs placé sur un support à vis calantes, qui permet de rendre le bord inférieur de l'entonnoir parfaitement horizontal. La communication du vase absorbant N avec l'extrémité du serpentin en platine du calorimètre s'établit à l'aide d'un tube de verre *opq*, et de deux tubulures en caoutchouc.

A la suite du vase N, on ajuste un tube en U, P, rempli de pierre ponce imbibée d'une dissolution concentrée de potasse caustique, puis un second tube en U, Q, rempli de fragments de potasse caustique. L'ensemble du vase N et des tubes P et Q est pesé avant et après l'expérience; l'augmentation de poids qu'il a subie représente le poids du chlore qui a traversé l'appareil. Pour que ces pesées puissent être obtenues avec exactitude, j'ai fait disposer deux appareils absorbants, complets, aussi semblables que possible, et chargés des mêmes quantités de réactifs. L'un de ces appareils fonctionnait pour l'expérience, le second lui servait de tare dans les pesées.

Le vase laveur C de l'appareil producteur est disposé exactement comme le vase condenseur N.

Voici maintenant comment on conduit l'expérience : Les diverses parties de l'appareil de production du chlore étant disposées, et le ballon A chargé du peroxyde de manganèse, du sel marin et de l'acide chlorhydrique, on chauffe légèrement ce ballon de manière à chasser l'air atmosphérique qui remplit les appareils. On chauffe en même temps lentement le bain d'huile E, pour l'amener à la température à laquelle le gaz chlore doit être porté avant de parvenir au calorimètre; on rend ensuite cette température stationnaire.

Le chlore ayant chassé complétement l'air atmosphérique

des appareils de production et des serpentins, on détache le caoutchouc *k* qui relie l'appareil de production au serpentin du bain d'huile, afin de laisser le chlore se dégager dans l'atmosphère, et l'on établit, au contraire, la communication entre l'orifice de sortie du serpentin du calorimètre et l'appareil absorbant.

On procède alors à l'observation, pendant dix minutes, des variations de température que subit le calorimètre sous l'influence unique des causes perturbatrices, afin d'obtenir les éléments nécessaires au calcul de la formule de correction. Après la dixième minute, on rétablit la communication entre l'appareil producteur de chlore et le serpentin du bain d'huile, et l'on continue à observer simultanément, de minute en minute, le thermomètre du calorimètre et celui du bain d'huile, comme dans les expériences ordinaires.

Pour donner au courant de chlore la vitesse nécessaire à une détermination exacte de la chaleur spécifique, on fait arriver dans le ballon A, d'une manière continue, un filet d'acide sulfurique concentré, qui active considérablement le dégagement du gaz. Il est facile de reconnaître, à la vue, que l'appareil absorbant fonctionne d'une manière satisfaisante, car il se dégage à peine quelques petites bulles de gaz sur tout le pourtour du bord crénelé de l'entonnoir, et la couleur jaune de l'atmosphère qui en remplit l'intérieur contraste fortement avec l'atmosphère, sensiblement incolore, qui entoure l'entonnoir dans le vase N. D'ailleurs, les tubes P et Q, qui doivent compléter l'absorption, augmentent à peine de poids, et l'on ne perçoit pas la moindre odeur de chlore à la sortie du dernier tube Q. Afin d'empêcher une trop grande élévation de température dans le vase N, par suite de l'ab-

sorption abondante du chlore, on refroidit ce vase en le maintenant plongé dans une cuvette de verre, remplie d'eau jusqu'au niveau de la liqueur alcaline dans le vase N; enfin, le couvercle de ce vase, qui a, lui-même, la forme d'une cuvette, est recouvert d'une couche d'eau, qui s'oppose au ramollissement du mastic.

Lorsque l'on juge que la quantité de gaz qui a traversé l'appareil est suffisante, on arrête l'arrivée de l'acide sulfurique dans le ballon A, et, quelque temps après, on détache la tubulure *k*, qui fait communiquer l'appareil producteur avec le serpentin du bain d'huile. On observe encore pendant trois minutes, de minute en minute, les thermomètres du calorimètre et du bain d'huile, afin que l'équilibre de température puisse s'établir dans les diverses parties de l'appareil; puis on procède à l'observation, pendant dix minutes, des variations de température subies par le calorimètre sous l'influence des causes perturbatrices.

Je n'ai rien de particulier à dire sur le calcul des expériences; il se fait de la même manière que pour les autres gaz, en admettant, toutefois, que la vitesse du courant gazeux n'est pas constante, c'est-à-dire en calculant l'abaissement moyen de température subi par le gaz pendant son passage dans le calorimètre, d'après la méthode que j'ai décrite page 143.

Voici maintenant les éléments de quatre déterminations qui ont été faites de cette manière. Dans les deux dernières expériences, on a préparé le chlore simplement par la réaction de l'acide chlorhydrique sur le peroxyde de manganèse, en plaçant dans le ballon B l'acide chlorhydrique nécessaire à toute la réaction.

	I.	II.	III.	IV.
Poids du chlore qui a traversé l'appareil	113,23 gr	180,84 gr	126,53 gr	123,88 gr
Durée de l'écoulement	20'	30'	17'	21'
Poids moyen du gaz écoulé par minute	5,66 gr	5,36 gr	7,57 gr	5,90 gr
Excès moyen de température du gaz entrant, sur le calorimètre	186°,88	190°,21	188°,64	188°,61
Température moyenne, pendant les 10' initiales, du calorimètre	10,09	9,63	10,21	10,93
» » » de l'air ambiant	10,07	6,95	8,80	9,40
» pendant les 10' finales, du calorimètre	14,93	16,77	16,22	17,34
» » » de l'air ambiant	10,80	7,85	9,82	10,35
Coefficients de la formule de correction A	0,0949	0,1022	0,1263	0,1557
» » » K	0,6719	0,9169	1,1281	1,5682
Valeur en eau du calorimètre	634,48 gr	587,16 gr	587,18 gr	587,16 gr
Élévation de température du calorimètre, observée	4°,5957	6°,9065	5°,6880	5°,9456
» » corrigée	4,0264	6,3428	4,9875	4,8039
Chaleur spécifique du chlore, en poids	0,12073	0,12174	0,12079	0,12073.

Log M = 2,7863965, log du degré = 1,2880122.

La moyenne de tous ces résultats, qui diffèrent très-peu entre eux, donne 0,12099.

J'ai cherché, dans ces expériences, à donner au courant gazeux la plus grande vitesse possible, compatible avec une purification suffisante du gaz et avec son absorption complète à la sortie du calorimètre. Néanmoins, cette vitesse n'est peut-être pas encore assez grande pour assurer une détermination très-précise de la chaleur spécifique. En tous cas, si cette circonstance a exercé une influence sensible, elle a dû rendre la chaleur spécifique trop faible.

Comme le calorimètre à serpentin de platine devait servir à la recherche de la capacité calorifique d'un grand nombre de gaz et de vapeurs, il était important de déterminer la chaleur spécifique de l'air atmosphérique à l'aide de ce même calorimètre, afin de la comparer à celle qui a été déduite des expériences faites avec le calorimètre en laiton. Cette détermination était nécessaire, afin que l'on pût s'as-

surer si les résultats obtenus avec les deux appareils sont réellement comparables.

Voici les résultats de trois déterminations de la chaleur spécifique de l'air atmosphérique obtenues avec l'appareil en platine :

	I.	II.	III.
Poids de l'air écoulé à travers l'appareil	gr. 116,768	gr. 125,109	gr. 125,895
Durée de l'écoulement	13'	14'	14'
Poids de l'air écoulé par minute	gr. 9,00	gr. 8,94	gr. 8,96
Excès moyen de température du gaz entrant, sur le calorimètre	164°,54	162°,79	162°,50
Température moyenne, pendant les 10' initiales, du calorimètre	12,85	14,83	15,01
» » » de l'air ambiant	12,43	15,00	13,82
» pendant les 10' finales, du calorimètre	20,64	23,03	23,13
» » » de l'air ambiant	13,15	14,75	13,41
Coefficients de la formule de correction A	0,0573	0,0550	0,0633
» » K	0,399	0,461	0,515
Valeur en eau du calorimètre	611,50	611,50	611,50
Élévation de température du calorimètre, observée	7,5490	8,0201	8,0304
» » corrigée	7,4135	7,8140	7,9063
Chaleur spécifique de l'air, en poids	0,23594	0,23462	0,23632.

Log M = 2,7863965, log du degré = 1,1625174.

La moyenne de ces trois expériences est 0,23563.

Cette valeur est sensiblement moindre que celle qui a été obtenue avec le calorimètre en laiton. Cela tient à ce que le serpentin en platine n'avait pas assez de longueur pour ramener le courant d'air, avec la vitesse qu'on lui a donnée dans ces expériences, exactement à la température du calorimètre au moment de sa sortie. Il est donc possible que, par cette circonstance, les déterminations de la chaleur spécifique des gaz faites avec le calorimètre en platine soient un peu trop faibles. Il est d'ailleurs facile de leur faire subir la petite correction qui provient de cette circonstance; il suffit de les multiplier par le rapport de $\frac{0,2375}{0,2356}$.

Chaleur spécifique de l'acide chlorhydrique.

La chaleur spécifique du gaz acide chlorhydrique a été déterminée avec le même appareil. Dans ce cas, on place du sel marin dans le ballon A, et dans le ballon B de l'acide sulfurique concentré, que l'on fait arriver successivement sur le sel par le moyen précédemment décrit. Le flacon laveur C renferme de l'acide sulfurique concentré; l'éprouvette E contient de la pierre ponce, en gros fragments, imbibée d'acide sulfurique concentré.

L'appareil absorbant destiné à recueillir tout l'acide chlorhydrique qui a traversé le calorimètre se compose du vase N, renfermant de l'eau pure, et des deux tubes en U, contenant l'un de la pierre ponce imbibée d'une dissolution concentrée de potasse, l'autre de la potasse caustique en fragments.

Pour déterminer le passage du courant gazeux à travers les serpentins, ou l'intercepter à volonté en dégageant le gaz dans l'atmosphère, on emploie un commutateur à mercure particulier, qui n'a pas pu être employé pour le chlore, parce que ce dernier gaz attaque le mercure : la figure 17 représente cet appareil. Il se compose d'un manomètre à mercure, dont l'un des tubes *ab* a 4 centimètres de diamètre; les deux tubes sont mastiqués sur une tubulure en fonte *b*R*d*, munie d'un robinet à trois voies. Sur le large tube *ab*, est mastiquée une tubulure en laiton, recouverte intérieurement de mastic, qui est traversée par un tube de verre *efg* de 12 millimètres de diamètre, et dont l'extrémité inférieure descend jusqu'en *g* dans le large tube. Le tube *efg* commu-

nique avec le tube de l'appareil de dégagement par l'intermédiaire de la tubulure à trois branches *eik*; la branche *k* de cette tubulure porte un tube de verre *kl*, que l'on peut boucher à l'aide d'un petit bouchon.

Quand le gaz acide chlorhydrique ne doit pas passer à travers les serpentins, on maintient ouverte l'extrémité *l* du tube latéral, le mercure s'élevant d'ailleurs dans le tube manométrique *ab* au-dessus du niveau *g*; le gaz se dégage alors directement dans l'atmosphère. Lorsqu'on veut, au contraire, conduire le gaz à travers les serpentins, on bouche l'orifice *l*, et l'on fait couler le mercure du manomètre jusqu'à ce que le niveau descende de 2 à 3 centimètres au-dessous de *h*.

L'absorption du gaz acide chlorhydrique se fait très-rapidement, et d'une manière complète, au contact de l'eau du vase N; c'est à peine s'il se dégage quelques bulles au-dessous de l'entonnoir pendant tout le cours de l'expérience. L'opération est d'ailleurs conduite exactement comme pour le chlore:

J'ai fait six déterminations de la chaleur spécifique du gaz acide chlorhydrique, en faisant varier notablement la vitesse du courant gazeux. Le tableau suivant en renferme les résultats:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Poids de l'acide chlorhydrique qui a traversé l'appareil........	58gr,875	89gr,55	116gr,147	138gr,42	72gr,44	170gr,61
Durée de l'écoulement....................................	17′	24′	26′	7′	6′	14′
Poids moyen du gaz écoulé par minute.....................	3gr,47	3gr,71	4gr,47	19gr,60	12gr,07	12gr,15
Excès moyen de température du gaz entrant, sur le calorimètre.	188°,99	194°,45	196°,15	189°,52	188°,11	198°,91
Température moyenne, pendant les 10′ initiales, du calorimètre..	18,50	20,42	15,98	18,63	14,12	15,47
» » » de l'air ambiant.	19,42	20,25	17,27	19,42	17,22	16,60
» pendant les 10′ finales, du calorimètre.	23,03	26,97	23,94	26,87	18,82	25,54
» » » de l'air ambiant.	19,37	22,17	19,59	19,82	17,65	15,27

Coefficients de la formule de correction A.	0,0610	0,095	0,078	0,1038	0,1077	0,109
» » K.	0,684	0,691	0,572	0,618	0,431	0,572
Valeur en eau du calorimètre	611,50	611,50	611,50	611,50	611,50	611,50
Élévation de température du calorimètre, observée	4,0720	6,0804	7,6212	8,0811	4,4308	10,0287
» » corrigée	3,3219	5,2243	6,8300	8,0047	4,1796	10,1653
Chaleur spécifique de l'acide chlorhydrique, en poids	0,18256	0,18419	[illegible]	0,18659	0,18584	0,18317.

$$\text{Log M} = 2,7863965, \qquad \text{log du degré} = \bar{1},1625174.$$

La moyenne de tous ces nombres est 0,18454.

Dans les trois premières expériences, le courant gazeux n'avait pas une vitesse suffisante pour donner une valeur très-précise. Je crois donc qu'il serait plus exact d'adopter la moyenne des trois dernières, qui est 0,1852. Si l'on multiplie ce nombre par la densité théorique 1,2596 de l'acide chlorhydrique, on trouve 0,23328, qui représente la capacité calorifique en volume du gaz acide chlorhydrique, celle d'un pareil volume d'air atmosphérique étant représentée par 0,2375.

Chaleur spécifique du gaz acide sulfhydrique.

Dans la préparation du gaz acide sulfhydrique, on a employé le même appareil producteur que pour celle de l'acide chlorhydrique. Dans le ballon A, on plaçait de l'acide chlorhydrique, et dans le ballon B, une dissolution de monosulfure de potassium préalablement cristallisé, que l'on faisait couler, d'une manière continue et avec une vitesse sensiblement constante, dans l'acide chlorhydrique du ballon A. Le gaz se lavait dans le vase C renfermant de l'eau, puis il se desséchait en traversant une longue éprouvette remplie de chlorure de calcium cristallisé; de là il se rendait au commutateur, à l'aide duquel on pouvait le dégager

dans l'atmosphère, ou le faire passer à travers les serpentins de l'appareil calorimétrique.

L'appareil absorbant se composait du vase N renfermant une dissolution de potasse caustique, d'un tube en U renfermant de la pierre ponce imbibée d'une dissolution de potasse caustique, d'un second tube renfermant de la potasse caustique en morceaux, enfin d'un troisième tube rempli de fragments de verre mouillés avec une dissolution concentrée d'acétate de plomb. Ce dernier tube permettait de reconnaître si l'acide sulfhydrique était complétement absorbé, auquel cas l'acétate de plomb devait conserver sa blancheur. Dans les expériences dont je vais rapporter les résultats numériques, cette circonstance s'est toujours présentée.

	I.	II.	III.	IV.
Poids de l'acide sulfhydrique qui a traversé l'appareil	gr. 97,59	gr. 107,62	gr. 92,75	gr. 116,24
Durée de l'écoulement	14'	13'	11'	14'
Poids moyen du gaz écoulé par minute	gr. 6,97	gr. 8,28	gr. 8,43	gr. 8,30
Excès moyen de température du gaz entrant, sur le calorimètre	182°,98	190°,78	185°,77	184°,67
Température moyenne, pendant les 10' initiales, du calorimètre	11,80	15,51	18,81	16,58
» » » de l'air ambiant	10,92	16,30	20,35	17,60
» pendant les 10' finales, du calorimètre	19,53	24,55	26,66	25,35
» » » de l'air ambiant	12,10	16,62	20,71	18,22
Coefficients de la formule de correction A	0,1015	0,1192	0,1061	0,1216
» » K	0,8793	1,2246	1,1065	0,676
Valeur en eau du calorimètre	611,50	611,50	611,50	611,50
Élévation de température du calorimètre, observée	7,4474	8,6994	7,3959	8,6144
» » corrigée	7,1818	8,0807	6,8940	8,4758
Chaleur spécifique de l'acide sulfhydrique, en poids	0,24594	0,24067	0,24467	0,24145.

Log M = 2,7863965, log du degré = 1,1625174.

La moyenne de ces quatre déterminations est 0,24318.

La densité théorique du gaz acide sulfhydrique est 1,1746. Le produit de cette densité par la chaleur spécifique que nous venons de trouver est 0,2857; c'est la cha-

leur spécifique en volume du gaz acide sulfhydrique, lorsque celle d'un pareil volume d'air atmosphérique est 0,2375.

Comme le gaz acide sulfhydrique s'écarte beaucoup de la loi de Mariotte, il est probable que sa chaleur spécifique doit varier considérablement avec la température.

Chaleur spécifique du gaz ammoniaque.

L'ammoniaque a été préparée en chauffant dans une grande cornue de grès du sel ammoniac pulvérisé et mêlé avec de la chaux en partie hydratée, pour éviter l'action décomposante que la chaux vive, portée à une haute température, exerce sur le gaz ammoniaque. Le gaz passait d'abord dans un flacon vide et refroidi, où il déposait la plus grande partie de l'eau entraînée; puis il se rendait dans un second flacon rempli de fragments de chaux vive qui commençait sa dessiccation; enfin, il traversait une grande éprouvette remplie de fragments de potasse caustique, qui l'achevait. Le gaz, purifié, était amené au commutateur qui le versait, à la volonté de l'opérateur, soit dans l'air atmosphérique, soit dans les serpentins de l'appareil calorimétrique.

L'appareil destiné à absorber la totalité du gaz ammoniaque qui avait traversé le calorimètre se composait du vase N renfermant de l'acide chlorhydrique étendu, d'une éprouvette renfermant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique faible, enfin d'un tube en U contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré. L'absorption de l'ammoniaque se faisait, d'ailleurs, très-énergiquement dans le flacon N, car on voyait à peine quelques

bulles de gaz s'échapper à travers le liquide contenu dans ce flacon.

	I.	II.
Poids de l'ammoniaque qui a traversé l'appareil	31,651 gr.	29,576 gr.
Durée de l'écoulement	20′	17′
Poids moyen du gaz écoulé par minute	1,58 gr.	1,74 gr.
Excès moyen de température du gaz entrant, sur le calorimètre	194°,54	189°,89
Température moyenne, pendant les 10′ initiales, du calorimètre	20°,24	21°,56
» » » de l'air ambiant	20,85	21,31
» pendant les 10′ finales, du calorimètre	26,59	27,49
» » » de l'air ambiant	21,18	22,25
Coefficients de la formule de correction A	0,073	0,0651
» » K	0,786	0,831
Valeur en eau du calorimètre	611,50	611,50
Élévation de température du calorimètre, observée	5,9154	5,4786
» » corrigée	5,1056	4,6778
Chaleur spécifique de l'ammoniaque, en poids	0,50740	0,50932.

Log M = 2,7863965, log du degré = 1,1625174.

La moyenne de ces deux déterminations est 0,50836.

La chaleur spécifique qui a été trouvée pour le gaz ammoniaque peut bien être un peu trop faible, parce qu'on n'est pas parvenu à produire un dégagement du gaz suffisamment rapide.

La densité théorique du gaz ammoniaque est 0,5894. Le produit de cette densité par le nombre précédemment trouvé pour la chaleur spécifique du gaz ammoniaque en poids est 0,29963; c'est la chaleur spécifique en volume du gaz ammoniaque, lorsque celle d'un pareil volume d'air est 0,2375. Il est, d'ailleurs, très-probable que la chaleur spécifique de ce gaz varie notablement avec la température.

CHALEUR SPÉCIFIQUE DES VAPEURS.

La détermination de la chaleur spécifique des vapeurs présente des difficultés plus grandes encore que celle des gaz, surtout lorsque ces vapeurs sont fournies par des liquides qui entrent en ébullition à de hautes températures. Cela tient à ce que le calorimètre ne peut pas être maintenu à une température assez élevée pour que la vapeur puisse le traverser à l'état de fluide aériforme sans se condenser, et ne lui abandonner que la quantité de chaleur correspondant à l'abaissement de température qu'elle a subi, sans changer d'état. On est obligé de recueillir, à la fois, dans le calorimètre :

1° la quantité de chaleur que la vapeur abandonne, pendant qu'elle est à l'état élastique, jusqu'à ce que l'abaissement de température en détermine la liquéfaction;

2° la chaleur qu'elle dégage au moment de son changement d'état, et qu'on nomme ordinairement *chaleur latente de vaporisation ;*

3° la chaleur qu'abandonne la substance liquéfiée depuis la température à laquelle elle s'est condensée, jusqu'à celle que possède le calorimètre à la fin de l'expérience.

Or, ces deux dernières quantités de chaleur sont beaucoup plus grandes que la première, surtout pour les substances qui bouillent à des températures élevées. On est donc obligé de déduire d'un résultat complexe donné immédiatement par l'observation, la valeur d'une de ses parties constituantes, qui ne forme, le plus souvent, qu'une fraction assez petite du résultat total. Les erreurs inévitables de l'expérience

pourront être très-minimes par rapport au résultat total qui s'en déduit immédiatement, et former néanmoins une fraction notable de l'élément que l'on cherche; la valeur de cet élément présentera donc de l'incertitude, quelque soin que l'on apporte dans les observations. L'incertitude sera nécessairement d'autant plus grande que la quantité de chaleur abandonnée par la substance dans son état aériforme sera plus petite comparativement à celle qu'elle perd en prenant l'état liquide et en descendant à la température finale du calorimètre. Pour diminuer cette cause d'incertitude, il faut augmenter autant que possible la première quantité de chaleur, c'est-à-dire suréchauffer beaucoup la vapeur. Malheureusement, cette ressource est bornée, surtout pour les substances qui bouillent à des températures élevées, parce qu'il est impossible de connaître avec une précision suffisante la température d'une vapeur, quand celle-ci dépasse le point de 300°, où les huiles commencent à se décomposer.

Il y a d'ailleurs une autre cause d'incertitude qui complique beaucoup la question.

Nos expériences prouvent que lorsqu'un gaz suit approximativement la loi de Mariotte dans sa compressibilité, il conserve une capacité calorifique sensiblement constante aux différents degrés de l'échelle thermométrique. Mais il n'en est pas de même pour les gaz qui s'écartent notablement de cette loi. Ainsi nous avons vu que la chaleur spécifique du gaz acide carbonique augmente, continuellement, avec la température dans toute l'étendue de l'échelle thermométrique accessible à nos moyens d'observation; et néanmoins, aux températures les plus basses où nous l'ayons observé, ce gaz est encore loin de son point de liquéfaction. Il est très-probable

que des variations analogues se présentent pour les vapeurs, et qu'elles sont surtout très-sensibles dans les premiers degrés au-dessus de leur point de liquéfaction. Quelques vapeurs, notamment celle de l'acide acétique, changent encore de densité à plus de 100° au-dessus de leur point d'ébullition; or, il est peu probable, d'après ce que nous avons vu plus haut, que des variations aussi considérables dans la densité des fluides élastiques ne soient pas accompagnées de variations analogues dans leur capacité calorifique. Mais il est difficile de constater ces variations de capacité par l'expérience, parce qu'on ne connaît qu'un petit nombre de vapeurs que l'on puisse étudier entre des limites de température suffisamment étendues.

On ne doit donc pas considérer la capacité calorifique d'une vapeur comme un élément constant, et la valeur qui en est donnée par l'expérience doit être regardée comme une moyenne, qui n'est exacte qu'entre les limites de température pour lesquelles on l'a déterminée.

Si l'on connaît la chaleur qu'une vapeur abandonne au moment où elle se liquéfie sans changer de température, et si l'on a les éléments nécessaires pour calculer exactement la quantité de chaleur que la substance liquéfiée abandonne pour descendre de la température de condensation à celle à laquelle elle reste finalement dans le calorimètre, il suffira de déterminer, par une seule expérience, la quantité de chaleur que la vapeur *très-suréchauffée* abandonne au calorimètre, pour pouvoir en déduire la chaleur spécifique moyenne de cette vapeur. On retranchera de la quantité totale de chaleur trouvée dans cette expérience la somme des deux éléments que nous venons de signaler; le reste exprimera la

quantité de chaleur que la vapeur a prise pour passer de la température de son ébullition à celle où elle a été portée pour l'expérience. Mais cette manière de procéder est très-dangereuse en pratique ; car cette dernière quantité de chaleur est généralement très-petite par rapport à la somme des deux autres, et si la méthode expérimentale comporte une erreur constante, même peu importante relativement au résultat calorifique total, cette erreur portera, tout entière, sur la capacité calorifique de la vapeur, et pourra en altérer très-notablement la valeur.

Pour me mettre à l'abri de cette cause d'erreur, je fais deux expériences consécutives avec le même appareil, et en opérant, autant que possible, dans des conditions semblables :

Dans la première, j'emploie la vapeur chauffée à une température T, supérieure de 10 à 20° à la température d'ébullition, et je détermine la quantité de chaleur qu'elle abandonne au calorimètre en y restant liquide à la température finale du calorimètre. Je calcule la quantité de chaleur Q qui aurait été obtenue avec l'unité de poids de cette même vapeur, si elle était restée dans le calorimètre à la température de 0°. Ce calcul n'exige que la connaissance de la chaleur spécifique moyenne du liquide entre 0° et la température finale du calorimètre, et cet élément est facile à déterminer avec précision.

Dans la seconde, j'opère sur de la vapeur aussi chaude que possible, et je calcule de même, d'après les données de l'observation, la quantité de chaleur Q' que l'unité de poids de la vapeur a abandonnée pour passer de la température T' à 0° après avoir pris l'état liquide. La différence Q' — Q représente la quantité de chaleur que l'unité de poids de

la vapeur prend pour s'échauffer de la température T à la température T'; et $\frac{Q'-Q}{T'-T}$ représente la chaleur spécifique moyenne de la vapeur entre T et T'.

Chaleur spécifique de la vapeur d'eau.

La vapeur d'eau est de toutes les vapeurs celle dont il importe le plus de connaître avec précision les éléments spécifiques; car, ici, à l'intérêt théorique vient se joindre l'utilité pratique, puisque la vapeur d'eau sert encore uniquement aujourd'hui à transmettre dans les machines la force motrice créée par la chaleur. J'ai donc cru nécessaire de faire sur chacun de ces éléments une étude toute spéciale, en variant autant que possible les procédés, et de chercher, par des expériences préliminaires, à reconnaître les causes d'erreur qu'ils comportent, et le degré de précision que l'on peut en espérer. Je ne m'arrêterai pas à décrire tous ces tâtonnements, et je me bornerai à rapporter les séries d'expériences que je crois les plus exactes. La première de celles-ci a été faite avec le petit calorimètre à boîtes superposées (fig. 10, planche I), et à l'aide du bain d'huile à serpentin qui m'a servi pour la détermination de la chaleur spécifique de l'air.

A l'extrémité *a* du serpentin du bain d'huile (fig. 7), je fixais au moyen d'un bouchon une petite cornue en verre, dont le col avait été convenablement effilé. L'appareil étant disposé pour l'expérience, et le bain d'huile ayant été amené à la température stationnaire convenable, on observait, comme d'ordinaire, la variation thermométrique que subit le calorimètre pendant dix minutes sous l'influence des causes perturba-

trices extérieures. A la huitième minute, on chauffait la petite cornue avec une lampe à alcool, afin qu'à la dixième l'eau fût sur le point d'entrer en ébullition. On distillait ensuite l'eau, aussi régulièrement que possible; la vapeur, en traversant le serpentin du bain d'huile, se mettait en équilibre de température avec lui, et venait se condenser dans la boîte inférieure du calorimètre. On observait, de minute en minute, le thermomètre du calorimètre et celui de l'air ambiant. Pour arrêter la distillation, il suffisait de retirer la lampe à alcool qui chauffait la petite cornue. On continuait alors à observer, de minute en minute, jusqu'à ce que le thermomètre du calorimètre indiquât une marche descendante régulière, ce qui annonçait que l'eau condensée dans la boîte du calorimètre s'était mise en équilibre de température avec l'eau ambiante. On procédait, enfin, à l'observation du refroidissement du calorimètre sous l'influence unique des causes extérieures.

Pour déterminer le poids de l'eau distillée, on détachait le calorimètre, et, après l'enlèvement de l'eau ambiante, on le séchait avec le plus grand soin. Ce calorimètre ne conservait alors que l'eau provenant de la distillation; on le pesait dans cet état. On faisait ensuite écouler l'eau de la boîte intérieure; puis, après avoir versé de l'eau chaude dans le vase calorimétrique, on soufflait de l'air à travers les boîtes pour en chasser les dernières traces d'humidité; enfin, après une nouvelle dessiccation complète, on faisait une seconde pesée. La différence des deux poids donnait le poids de la vapeur d'eau qui s'était condensée dans le calorimètre pendant l'expérience. Je me suis assuré, à plusieurs reprises, en introduisant dans la boîte du calorimètre une quantité d'eau

connue, et en procédant ensuite, pour la déterminer, de la manière que je viens d'indiquer, j'en retrouvais constamment le poids, à moins de 1 centigramme près.

Cette manière d'opérer présente une cause d'incertitude, mais dont il est facile de déterminer l'importance. Lorsque la distillation commence, la vapeur d'eau fait nécessairement passer à travers le calorimètre l'air chaud contenu dans la partie supérieure de la petite cornue et dans le serpentin du bain d'huile. La correction qui en résulte est très-minime; on en a tenu compte dans chaque expérience.

Dans une première série d'expériences, on maintenait le bain d'huile à des températures comprises entre 110° et 120°, et l'on calculait, d'après les résultats de chaque expérience et la chaleur spécifique de l'eau liquide, la quantité de chaleur que la vapeur avait abandonnée pour descendre de la température que lui donne le bain d'huile jusqu'à la température de 0°, après s'être liquéfiée. On prenait la moyenne de ces quantités de chaleur, ainsi que la moyenne des abaissements de température subis jusqu'à 0°.

Dans une seconde série, on portait le bain d'huile à une température aussi élevée que possible, c'est-à-dire entre 250° et 300°, et l'on calculait de même, pour chaque expérience, la quantité de chaleur qui aurait été abandonnée par la vapeur dans le cas où le liquide condensé se serait refroidi à 0°. On prenait les moyennes comme ci-dessus.

Retranchant de la quantité moyenne de chaleur abandonnée dans la seconde série, celle qui résultait de la première, on avait la quantité de chaleur abandonnée par la vapeur quand celle-ci, conservant son état élastique, descend depuis la température moyenne que la vapeur présentait dans la se-

conde série jusqu'à celle qu'elle avait dans la première. On en déduisait immédiatement la chaleur spécifique de la vapeur.

Dans cette manière d'opérer, la quantité d'eau distillée était peu considérable, par suite de la grande valeur de la chaleur latente de vaporisation de l'eau et des dimensions très-restreintes du calorimètre. Mais il m'a paru nécessaire de raccorder mes expériences sur la chaleur spécifique des vapeurs avec celles que j'avais faites sur la chaleur spécifique des gaz; et, pour cela, il était important d'opérer, autant que possible, avec les mêmes appareils. En outre, comme j'avais à déterminer la chaleur spécifique de la vapeur de quelques liquides que je ne pouvais pas me procurer en grande quantité, il était utile, pour rendre les comparaisons plus certaines, d'avoir des déterminations de la capacité calorifique de la vapeur d'eau qui eussent été exécutées avec un appareil semblable à celui qui devait servir pour ces autres vapeurs.

Dans une seconde série d'expériences, j'ai remplacé la petite cornue de verre par une chaudière en cuivre d'une capacité de deux litres. Le liquide était porté à l'ébullition longtemps avant de commencer l'expérience calorimétrique, afin que la vapeur pût chasser complétement l'air. La vapeur traversait le serpentin du bain d'huile, qui présentait une disposition particulière représentée planche II, fig. 5, et que je vais indiquer en quelques mots.

Le serpentin ordinaire du bain d'huile est soudé en *a* sur un tube vertical *ac*, maintenu également dans le bain d'huile, et sur lequel s'embranche le tube incliné *bd* qui amène la vapeur au calorimètre. Un piston *m*, fixé à l'extrémité d'une tige *tt'*, se meut dans le tube vertical *ac*; ce piston est formé par une lanière de cuir non graissé, attachée sur la tige; il

suffit pour fermer le tube, parce qu'il n'y a pas d'excès de pression. Lorsque le piston est placé en *m*, la vapeur de la chaudière circule dans le serpentin, et s'échappe à l'extérieur par le tube *ac*. Quand on amène le piston en *n* au-dessus de *a*, la vapeur se rend dans le calorimètre en traversant le tube *bc*. A l'aide de cette disposition très-simple, on peut diriger instantanément la vapeur dans le serpentin, et l'intercepter à volonté, sans changer la distillation de la chaudière. La vapeur était recueillie également dans le petit calorimètre.

Dans une troisième série d'expériences, j'ai employé la chaudière et la disposition du bain d'huile de la seconde série, et j'ai remplacé le petit calorimètre par un autre de forme semblable, mais de dimensions plus grandes, car il recevait 2402 gr. d'eau refrigérante. J'ai pu opérer ainsi sur des quantités de vapeur beaucoup plus considérables, et diminuer l'importance relative des corrections produites par les causes perturbatrices.

Enfin, dans la quatrième série, je me suis servi du bain d'huile à serpentin ordinaire, mais j'ai employé une chaudière particulière dont la figure 6, planche II, représente une coupe, et que je vais décrire en quelques mots :

Le dôme *adec* est fixé sur la chaudière proprement dite, suivant *ac* au moyen de vis; il porte un tube vertical *dh*, légèrement conique vers le bas, et rodé avec grand soin. La partie inférieure de ce tube forme le boisseau d'un robinet creux *r*, qui sert de distributeur de vapeur, et que l'on manœuvre extérieurement à l'aide de la manivelle M. Comme la force élastique de la vapeur dépasse très-peu celle de l'atmosphère extérieure, un simple bouchon, percé pour

laisser passage à la tige du robinet, suffit pour fermer l'extrémité supérieure du tube *dh*. Deux ouvertures *i*, *l*, permettent à la vapeur de circuler dans le tube *dh* au-dessus de la clef du robinet. Un tube légèrement incliné *kf* est soudé latéralement au tube vertical *dh* ; c'est ce tube qui amène la vapeur au serpentin du bain d'huile. Une longue tubulure *pfq*, constamment parcourue par la vapeur, préserve le tube *kf* du contact de l'air extérieur. Un tube recourbé *om* est monté à l'extrémité de la tubulure *pfq*, et amène la vapeur qui ne doit pas servir pour l'expérience à un condenseur qui n'est pas représenté sur la figure.

Le robinet creux *r* est percé d'une seule ouverture latérale, située à la hauteur du tube *kf*. Quand le robinet est tourné dans la position que montre la figure, son ouverture correspond à l'orifice du tube *kf*, et la vapeur passe de la chaudière dans le serpentin du bain d'huile. Mais, si l'on fait faire un quart de révolution au robinet, la vapeur ne pénètre pas dans le tube *kf*, et s'échappe tout entière par le tube *om*, le robinet *s* étant ouvert.

La chaudière est chauffée par une lampe à gaz, à l'aide de laquelle on peut obtenir une distillation très-régulière.

Pour faire l'expérience, on porte d'abord à l'ébullition l'eau de la chaudière, le robinet *s* étant seul ouvert. La vapeur chasse alors complétement l'air de la chaudière, et va se condenser dans le refrigérant extérieur. Le bain d'huile a d'ailleurs été porté préalablement à la température convenable, et le calorimètre est disposé pour l'expérience. On fait l'observation, pendant dix minutes, de la variation de température que subit le calorimètre par l'effet des causes perturbatrices extérieures; et, pendant ce temps, on règle la lampe

à gaz qui chauffe la chaudière de manière à obtenir la vitesse que l'on veut donner au courant de vapeur pendant l'expérience calorimétrique. Cela est facile en observant la quantité de liquide distillé qui s'écoule par le tube *om*, et que l'on reçoit dans une éprouvette graduée.

A la fin de la dixième minute, on tourne le robinet *r* de manière à faire communiquer son ouverture avec le tube *kf*, et l'on ferme simultanément le robinet *s*. La vapeur traverse alors le serpentin du bain d'huile, et vient se condenser dans le calorimètre. Lorsqu'une quantité de vapeur suffisante a passé dans le calorimètre, ce que l'on reconnaît à l'élévation de température qu'elle a produite, on fait la manœuvre inverse, c'est-à-dire que l'on ouvre le robinet *s*, et que l'on ferme le robinet *r*. Toute la vapeur s'échappe alors par le tube *om*.

Le reste de l'expérience s'exécute comme à l'ordinaire; l'eau condensée est pesée dans le calorimètre de même que dans les autres procédés.

Dans le calcul de la chaleur totale qu'une vapeur suréchauffée abandonne quand elle descend jusqu'à 0°, il faut ajouter à la quantité de chaleur observée dans l'expérience, celle que le liquide abandonnerait s'il descendait, de la température à laquelle il reste dans le calorimètre à la fin de l'expérience, jusqu'à 0°. Je donne, dans les tableaux où sont réunies les données des expériences, la formule qui m'a servi à calculer cette quantité de chaleur pour chaque substance, et qui a été déduite d'expériences spéciales que je développerai dans un mémoire suivant.

Voici maintenant les résultats de la première série d'expériences sur la chaleur spécifique de la vapeur d'eau; on a

employé le calorimètre qui a servi aux expériences sur les gaz, et l'on distillait l'eau dans une petite cornue de verre :

Poids de la vapeur d'eau condensée	8,957 gr.	11,218 gr.	11,608 gr.	9,690 gr.	11,118 gr.
Durée de la distillation	5'	7'	6'	6'	7'
Poids du liquide distillé par minute	1,792 gr.	1,602 gr.	1,934 gr.	1,615 gr.	1,588 gr.
Température du thermomètre à air	119°,81	124°,31	128°,64	135°,88	129°,88
Température finale du calorimètre	24,84	25,90	26,29	25,11	27,26
Températures moyennes, pendant les 10' initiales, du calorimètre	17,05	15,20	15,32	15,83	16,70
» » » de l'air ambiant	21,7	20,34	19,82	19,70	22,47
Températures moyennes, pendant les 10' finales, du calorimètre	25,45	25,90	26,27	25,10	27,24
» » » de l'air ambiant	21,74	20,65	19,99	21,05	22,30
Coefficients de la formule de correction A	0,0634	0,0705	0,0711	0,0565	0,0663
» » K	0,225	0,338	0,280	0,302	0,238
Élévation de température Δθ du calorimètre, observée	8°,3953	10°,652	10°,902	9°,2531	10°,521
» » corrigée	8,3221	10,5137	10,8834	9,1252	10,4395
Quantité totale de chaleur depuis 0°	642,21	648,02	648,66	650,22	650,53.

$\log M = 2,8220372$, log de la valeur du degré $= 1,1617871$.

La moyenne des températures de la vapeur est......... 127°,70

La moyenne des quantités totales de chaleur est........ 647,93.

Les résultats obtenus aux températures plus élevées sont inscrits dans le tableau suivant :

Poids de la vapeur d'eau condensée	9,453 gr.	10,665 gr.	10,110 gr.
Durée de la distillation	6'	7'	7'
Poids du liquide distillé par minute	1,577 gr.	1,524 gr.	1,444 gr.
Température du thermomètre à air	232°,18	229°,60	231°,64
Température finale du calorimètre	27,04	29,06	29,17
Températures moyennes, pendant les 10' initiales, du calorimètre	16,98	17,80	18,88
» » » de l'air ambiant	22,95	26,18	23,07
Températures moyennes, pendant les 10' finales, du calorimètre	27,06	29,10	29,18
» » » de l'air ambiant	23,70	26,38	23,40
Coefficients de la formule de correction A	0,0729	0,0715	0,0708
» » K	0,625	0,485	0,530
Élévation de température Δθ du calorimètre, observée	9°,9283	11°,088	10°,3900
» » corrigée	9,5422	10,7159	10,1577
Quantité totale de chaleur depuis 0°	697,10	696,08	696,10.

La moyenne des températures de la vapeur est.................... 231°,11
La moyenne des quantités totales de chaleur est.................... 696,41
La différence des quantités de chaleur est ..... 696,41 — 647,93 = 48,48
La différence des températures est........... 231°,11 — 127°,70 = 103°,41.
On en déduit pour la chaleur spécifique de la vapeur 0,46881.

Dans la seconde série, où l'on a employé également le petit calorimètre, avec une disposition particulière pour le serpentin du bain d'huile, qui a été décrite page 170, on a eu les résultats suivants :

	TEMPÉRATURES BASSES.			TEMPÉRATURES ÉLEVÉES.		
Poids de la vapeur condensée	gr. 10,750	gr. 9,175	gr. 9,215	gr. 9,910	gr. 10,551	gr. 11,425
Durée de la distillation	5'	6'	6'	5'	5'	5'
Poids du liquide distillé par minute	gr. 2,15	gr. 1,53	gr. 1,54	gr. 1,98	gr. 2,11	gr. 2,28
Température du thermomètre à air	141°,59	132°,11	139°,48	219°,00	218°,61	239°,98
Température du calorimètre	21,0	19,23	21,93	21,18	23,46	24,53
Températures moyennes, pendant les 10' initiales, du calorimètre	10,56	10,17	12,90	10,81	12,53	12,50
» » » de l'air ambiant	13,40	14,80	15,00	12,60	13,00	15,40
Températures moyennes, pendant les 10' finales, du calorimètre	21,00	19,30	21,87	21,30	23,50	24,60
» » » de l'air ambiant	13,10	14,80	14,70	12,70	13,10	15,45
Coefficients de la formule de correction A	0,0419	0,0457	0,0487	0,0426	0,0467	0,0469
» » k	0,281	0,2210	0,312	0,517	0,556	0,504
Élévation de température Δθ du calorimètre, observée	10°,4393	9°,0225	8°,9434	10°,3761	10°,9180	12°,0300
» » corrigée	10,3376	8,7972	8,8451	10,0917	10,6883	11,7674
Quantité totale de chaleur depuis 0°	659,33	655,69	659,08.	697,15	695,90	708,23

log M = 2,8220372, log du degré = 0,9774035.

Pour les trois premières expériences, faites à des températures peu supérieures à 100°, on a :

Moyenne des températures de la vapeur...................... 137°,73
Moyenne des quantités totales de chaleur...................... 658,03

Dans les trois dernières, faites à des températures supérieures à 200° :

Moyenne des températures de la vapeur........................ 225°,86

Moyenne des quantités totales de chaleur...................... 700,43

La différence des quantités de chaleur est... 700,43 — 658,03 = 42,40

La différence des températures est........ 225°,86 — 137°,73 = 88°,13

On en déduit pour la chaleur spécifique de la vapeur d'eau 0,48111.

Dans la troisième série, on a employé le même appareil que dans la seconde, mais on s'est servi d'un calorimètre de dimensions beaucoup plus considérables. On a obtenu ainsi :

Expériences aux basses températures.

P	73,750 gr.	73,63 gr.	73,38 gr.	85,71 gr.	76,66 gr.	87,98 gr.	65,38 gr.	83,89 gr.	84,79 gr.	83,89 gr.
τ	6'	6'	9'	10'	20'	20'	13'	12'	12'	12'
p	12,290 gr.	12,27 gr.	8,15 gr.	8,57 gr.	3,833 gr.	4,399 gr.	5,03 gr.	6,99 gr.	7,06 gr.	6,98 gr.
T	124°,32	123°,11	121°,71	128°,11	127°,08	118°,71	122°,47	126°,84	123°,86	126°,86
t'	35,49	35,87	40,35	39,31	36,48	38,58	33,19	38,22	37,30	38,22
θ	18,04	18,71	23,45	19,08	18,78	18,58	17,77	18,44	17,55	18,44
t	20,78	18,90	19,90	20,82	19,32	19,20	19,00	18,20	18,40	18,20
θ'	35,27	35,76	40,08	39,06	36,28	38,34	33,04	37,98	37,08	37,98
t'	21,30	19,10	20,20	21,72	20,52	21,30	19,98	18,75	19,75	18,75
A	0°,03489	0°,03994	0°,03552	0°,03407	0°,0340	0°,0367	0°,0308	0°,0337	0°,0322	0°,0337
K	0,0345	0,1874	0,0811	0,02072	0,0266	0,0370	0,0321	0,05809	0,0377	0,0581
Δθ	17°,358	17°,156	16°,893	20°,178	17°,691	19°,977	15°,389	°	19°,713	19°,7645
Δ'θ	18,0111	17,8391	17,7808	20,9135	18,8012	21,3922	16,0428	20,524	20,725	20,523
C	643,96	639,52	644,07	647,25	647,54	644,39	644,55	647,78	646,37	647,84.

$$\log M = 3{,}3964634, \qquad \log \text{du degré} = 1{,}0957517.$$

La moyenne des températures de la vapeur est.................. 124°,31

La moyenne des quantités de chaleur est....................... 645,77.

Expériences aux températures élevées.

Poids de la vapeur condensée	98,77 gr.	78,21 gr.	84,31 gr.	75,11 gr.
Durée de la distillation	10'	8'	16'	16'

Poids du liquide distillé par minute	gr. 9,88	gr. 9,64	gr. 5,58	gr. 4,69
Température du thermomètre à air	212°,44	210°,05	209°,02	210°,24
Température finale du calorimètre	41,02	37,13	38,69	35,81
Températures moyennes, pendant les 10' initiales, du calorimètre	16,22	17,20	17,81	16,98
» » » de l'air ambiant	18,25	18,32	19,52	18,75
Températures moyennes, pendant les 10' finales, du calorimètre	40,75	36,90	38,37	35,63
» » » de l'air ambiant	19,72	19,45	20,60	19,85
Coefficients de la formule de correction A	D 0,0347	D 0,0331	D 0,0352	D 0,0322
» » K	0,0496	0,0779	0,0552	0,0525
Élévation de température Δθ du calorimètre, observée	24°,750	19°,853	20°,739	18°,806
» » corrigée	25,681	20,390	21,822	19,628
Quantité totale de chaleur depuis 0°	688,95	687,00	685,81	686,97.

La moyenne des températures de la vapeur est.................. 210°,44

La moyenne des quantités de chaleur est...................... 687,18

La différence des quantités de chaleur est... 687,18 — 645,77 = 41,41

La différence des températures est........ 210°,44 — 124°,31 = 86°,13

La chaleur spécifique de la vapeur d'eau qu'on en déduit est 0,4808.

Enfin, voici les résultats de la quatrième série d'expériences faites avec le grand calorimètre :

Poids de la vapeur condensée	gr. 102,62	gr. 91,40	gr. 90,27	gr. 90,50	gr. 84,29	gr. 81,63
Durée de la distillation	10'	12'	12'	9'	8'	8'
Poids du liquide distillé par minute	gr. 10,26	gr. 7,62	gr. 7,52	gr. 10,14	gr. 10,54	gr. 10,20
Température du thermomètre à air	124°,81	120°,34	123°,14	124°,25	120°,53	123°,43
Température finale du calorimètre	40,63	39,14	37,84	38,27	36,86	38,18
Températures moyennes, pendant les 10' initiales, du calorimètre	16,62	17,77	16,52	16,80	16,89	18,74
» » » de l'air ambiant	17,97	17,85	17,90	18,55	18,10	19,02
Températures moyennes, pendant les 10' finales, du calorimètre	40,34	38,87	37,61	38,03	36,64	37,92
» » » de l'air ambiant	19,25	18,95	18,72	19,37	19,25	20,07
Coefficients de la formule de correction A	D 0,0356	D 0,0355	D 0,0328	D 0,0365	D 0,0332	D 0,0324
» » K	0,0319	0,0272	0,0347	0,0861	0,0248	0,0359
Élévation de température Δθ du calorimètre, observée	23°,976	21°,361	21°,297	21°,413	19°,945	19°,424
» » corrigée	24,941	22,202	21,984	22,006	20,587	19,962
Quantité totale de chaleur depuis 0°	646,28	644,44	644,70	644,20	645,47	647,54.

Log M = 3,3964635, log de la valeur du degré = 1,0957517.

La moyenne des températures de la vapeur est.................. 122°,75
La moyenne des quantités totales de chaleur est................ 645,44

Voici maintenant les résultats donnés par les expériences faites aux hautes températures :

P................	$73^{gr},91$	$76^{gr},08$	$80^{gr},91$	$83^{gr},59$	$82^{gr},50$	$80^{gr},86$	$89^{gr},55$
τ................	12′	11′	12′	9′	7′	15′	10′
p................	$6^{gr},16$	$6^{gr},91$	$6^{gr},74$	$9^{gr},29$	$11^{gr},79$	$5^{gr},39$	$8^{gr},95$
T................	209°,34	208°,67	207°,82	213°,10	217°,42	225°,21	230°,64
t'................	35,13	36,61	38,76	38,64	38,60	37,32	40,05
θ................	16,31	17,35	18,38	17,59	17,53	16,55	17,10
t................	17,45	18,67	19,05	19,02	19,22	18,95	18,87
θ'................	34,95	36,41	38,52	38,40	38,37	37,12	39,80
t'................	19,20	20,12	20,62	21,02	20,50	20,22	20,65
A................	0°,338	0°,0338	0°,0359	0°,0364	0°,0355	0°,0324	0°,0351
K................	0,0715	0,0504	0,0659	0,0479	0,0599	0,0573	0,0478
$\Delta\theta$................	18°,774	19°,223	20°,340	21°,004	21°,020	20°,707	22°,913
$\Delta'\theta$................	19,324	19,830	21,005	21,835	21,625	21,325	23,611
C................	686,61	686,10	685,67	689,54	691,77	694,48	697,07.

La moyenne des températures de la vapeur est.................. 216°,03
La moyenne des quantités totales de chaleur est................ 690,18

La différence des quantités de chaleur est... 690,18 — 645,44 = 44,74
La différence des températures est........ 216°,03 — 122°,75 = 93°,28

On en déduit pour la chaleur spécifique de la vapeur d'eau 0,47963.

Ainsi, dans ces quatre séries, on a obtenu les nombres suivants :

I.............	0,46881
II............	0,48111
III...........	0,48080
IV............	0,47963
La moyenne est	0,47759

Et si l'on néglige les résultats de la première série, qui m'inspirent moins de confiance que les autres, on trouve pour la chaleur spécifique de la vapeur aqueuse : 0,48051.

Chaleur spécifique de la vapeur d'éther.

L'éther qui a servi à ces expériences a été purifié avec le plus grand soin ; on l'a agité à plusieurs reprises avec de petites quantités d'eau, puis on l'a rectifié plusieurs fois sur du chlorure de calcium réduit en poudre. La première série d'expériences a été faite par le second procédé que j'ai décrit page 170 pour la vapeur d'eau. La seconde série a été faite à l'aide de l'appareil de la quatrième série, page 171.

1re SÉRIE.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
P........	53,369 gr.	50,080 gr.	47,880 gr.	45,551 gr.	48,020 gr.	28,825 gr.	29,522 gr.	45,380 gr.
τ........	6′	7′	6′	5′	6′	5′	5′	8′
p........	8,89 gr.	7,15 gr.	7,98 gr.	9,11 gr.	8,00 gr.	5,76 gr.	5,90 gr.	5,67 gr.
T........	73°,50	76°,83	79°,81	69°,60	69°,68	216°,84	226°,06	212°,09
t''........	13,07	14,48	17,41	17,74	18,48	19,20	19,61	17,05
θ........	3,56	5,38	8,70	9,90	10,20	10,80	10,74	4,12
t........	10,55	12,12	14,6	12,3	12,8	16,7	15,7	15,40
θ′........	13,05	14,50	17,40	17,60	18,28	19,28	19,7	17,35
t'........	10,90	12,60	14,5	12,5	12,90	16,40	15,9	15,40
A........	0,0321 D	0,0330 D	0,0500 D	0,0443 D	0,0390 D	0,0442 D	0,0523 D	0,0440 D
K........	0,0460	0,0980	0,140	0,189	0,128	0,348	0,404	0,274
Δθ........	9°,425	8°,950	8°,627	7°,721	8°,0590	8°,2170	8°,669	12°,728
Δ′θ........	9,3514	8,7712	8,4566	7,6752	8,0708	7,8690	8,3405	13,1635
C........	123,270	123,974	126,530	121,316	121,432	191,467	198,011	187,019.

log M = 2,8220372, log de la valeur du degré = 0,9774035,
mais pour les expériences I, II, VIII = 0,8699940.

La quantité de chaleur que l'unité de poids d'éther absorbe pour élever sa température de 0° à t° est donnée par la formule :

$$Q = At + Bt^2,$$

dans laquelle $\log A = \bar{1},7234538$, $\log B = \bar{4},4711026$.

Températures basses de I à V.

Moyenne des températures.............................. 73°,88

Moyenne des quantités de chaleur......................... 123,307

Températures élevées de VI à VIII.

Moyenne des températures.............................. 218°,33

Moyenne des quantités de chaleur......................... 192,166

Différence des températures.......... 218°,33 — 73°,88 = 144°,45

Différence des quantités de chaleur... 192,166 — 123,307 = 68,859

D'où chaleur spécifique de la vapeur = 0,47670.

2ᵉ SÉRIE.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
P................	111,03	168,79	151,56	145,36	109,14	122,09	119,56
τ................	14'	11'	7'	8'	6'	6'	6'
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
p................	7,93	15,34	21,65	18,17	18,19	20,35	19,93
T................	70°,62	62°,79	64°,05	63°,69	234°,43	226°,99	227°,61
t''................	13,84	15,34	14,26	14,35	16,28	18,21	18,07
θ................	8,75	7,91	7,55	7,93	7,62	9,02	9,01
t................	12,82	12,97	12,00	11,82	14,42	15,22	15,07
θ'................	13,84	15,32	14,24	14,33	16,20	18,22	18,07
t'................	12,82	13,05	12,20	11,97	14,67	15,45	15,35
	D	D	D	D	D	D	D
A................	0,039	0,0409	0,0385	0,0384	0,0444	0,0429	0,0444
K................	0,041	0,0331	0,0237	0,0306	0,1280	0,0940	0,1109
Δθ................	6°,6566	6°,3629	7°,5041	6°,8163	8°,4547	9°,1193	8°,9596
Δ'θ................	4,985	7,342	6,659	6,375	8,366	9,087	8,921
C................	119,39	116,73	117,22	117,07	199,80	195,38	195,76.

log M = 3,3964574, log du degré = 1,2880122.

Pour les basses températures de I à IV.

Moyenne des températures.............................. 65°,29

Moyenne des quantités de chaleur......................... 117,60

Pour les températures élevées de V à VII.

Moyenne des températures.............................. 229°,68

Moyenne des quantités de chaleur......................... 196,98

Différence des quantités de chaleur...... 196,98 — 117,60 = 79,38

Différence des températures........... 229°,68 — 65°,20 = 164°,48

D'où chaleur spécifique de la vapeur d'éther = 0,48261.

Ainsi nous trouvons, pour la chaleur spécifique de la vapeur d'éther,

dans la 1re série.....	0,47670
dans la 2e série.......	0,48261.
Moyenne...	0,47966.

Chaleur spécifique de la vapeur d'alcool.

De l'alcool déjà très-concentré, et choisi parmi les produits les plus purs que l'on trouve dans les fabriques de produits chimiques, a été distillé deux fois de suite au bain-marie sur de la chaux vive, et rectifié une dernière fois sur le tiers de son poids de potasse caustique réduite en poudre fine. Après ces opérations, il ne bleuissait plus le sulfate de cuivre desséché, et présentait tous les autres caractères de l'alcool absolu. Deux séries d'expériences ont été faites sur ce liquide : la première par le procédé n° 2 ; la seconde par le procédé n° 4. En voici les résultats :

1re SÉRIE.

	I.	II.	III.	IV.
Poids du liquide distillé	gr. 26,145	gr. 27,810	gr. 22,748	gr. 24,787
Durée de la distillation	8'	7'	7'	6'
Poids du liquide distillé par minute	gr. 3,269	gr. 3,96	gr. 3,25	gr. 4,13
Température du thermomètre à air	112°,00	116°,00	221°,90	222°,62
Température finale du calorimètre	20,32	21,31	22,07	22,84
Températures moyennes, pendant les 10' initiales, du calorimètre	9,72	9,92	10,83	10,72
» » » de l'air ambiant	11,3	11,70	12,60	12,90
Températures moyennes, pendant les 10' finales, du calorimètre	20,28	21,27	22,07	22,87
» » » de l'air ambiant	11,05	11,70	12,70	13,20
Coefficients de la formule de correction A	0,0392	0,0442	0,0510	0,0574
» » K	0,220	0,265	0,428	0,494
Élévation de température Δθ du calorimètre, observée	10°,447	11°,184	10°,982	11°,977
» » corrigée	10,4932	11,2085	10,8119	11,7681
Quantité totale de chaleur depuis 0°	278,115	279,796	328,229	328,344.

$\log M = 2,8220372$, log de la valeur du degré $= 0,9774035$.

La quantité de chaleur que l'unité de poids d'alcool liquide prend pour s'élever de 0 à t^0 est donnée par la formule

$$Q = At + Bt^2 + Ct^3,$$

dans laquelle

$$\log A = \bar{1},7384166, \quad \log B = \bar{3},0499296, \quad \log C = \bar{6},3436027.$$

A, B et C étant positifs.

Basses températures I et II.

Moyenne des températures.................................. 114°,00

Moyenne des quantités de chaleur.......................... 278,955

Températures élevées III et IV.

Moyenne des températures.................................. 222°,26

Moyenne des quantités de chaleur.......................... 328,286

Différence entre les températures...... 222°,26 — 114°,00 = 108°,26

Différence entre les quantités de chaleur 328,286 — 278,955 = 40,331

D'où chaleur spécifique de la vapeur = 0,45567.

2e SÉRIE.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
P	gr. 139,28	gr. 98,23	gr. 86,42	gr. 94,68	gr. 86,87	gr. 97,15	gr. 97,04	gr. 90,39
τ	8'	9'	8'	9'	9'	10'	9'	9'
p	gr. 17,41	gr. 10,91	gr. 10,80	gr. 10,52	gr. 9,65	gr. 9,71	gr. 10,78	gr. 10,04
T	102°,33	100°,02	100°,30	101°,50	205°,94	215°,59	222°,96	224°,36
t'	18,77	15,20	12,87	16,39	15,42	17,00	16,05	16,52
θ	4,65	5,12	3,82	6,65	4,73	4,99	3,86	5,18
t	11,62	11,07	12,09	12,12	12,40	11,90	11,51	11,02
θ'	18,69	15,18	12,87	16,35	15,40	16,96	16,02	16,49
t'	11,85	11,57	12,39	12,21	12,45	12,20	11,56	11,40
A	0,0398	0,0413	0,0423	0,0397	0,0428	0,0433	0,0425	0,0416
K	0,0376	0,0543	0,0352	0,0528	0,0867	0,0958	0,0999	0,1071
Δθ	14°,0237	10°,0066	8°,9416	9°,6670	10°,5748	11°,904	12°,076	11°,242
Δ'θ	14,1327	10,0182	8,8673	9,6822	10,5217	11,9013	12,0433	11,2359
C	264,144	263,140	263,213	264,578	310,943	315,404	318,786	319,587.

$\log M = 3,3964574$, log de la valeur du degré $= 1,2880122$.

Températures basses de I à IV.

Moyenne des températures.................................. 101°,04

Moyenne des quantités de chaleur.......................... 263,769

Températures élevées de V à VIII.

Moyenne des températures.................................. 217°,21

Moyenne des quantités de chaleur.......................... 316,180

Différence entre les températures...... 217°,21 — 101°,04 = 116°,17

Différence entre les quantités de chaleur 316,180 — 263,769 = 52,411

D'où chaleur spécifique de la vapeur = 0,45116.

En résumé, nous trouvons, pour la chaleur spécifique de la vapeur d'alcool,

dans la 1re série.........	0,45567
dans la 2e série..........	0,45116.
Moyenne....	0,45341.

Chaleur spécifique de la vapeur de sulfure de carbone.

La chaleur spécifique de la vapeur de sulfure de carbone a été déterminée également par les deux procédés n° 2 et n° 4.

1re SÉRIE. — EXPÉRIENCES FAITES AVEC LE PETIT CALORIMÈTRE.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Poids du liquide distillé	gr. 53,760	gr. 49,490	gr. 49,630	gr. 38,995	gr. 41,785	gr. 41,200
Durée de la distillation	7′	6′	6′	5′	6′	6′
Poids du liquide distillé par minute	gr. 7,69	gr. 8,25	gr. 8,27	gr. 7,80	gr. 6,96	gr. 6,86
Température du thermomètre à air	77°,70	82°,45	147°,04	195°,10	190°,83	229°,02
Température finale du calorimètre	17,94	17,43	19,16	17,69	18,36	20,13
Températures moyennes, pendant les 10′ initiales, du calorimètre	10,08	10,00	10,80	10,46	10,53	12,19
» » » de l'air ambiant.	12,2	14,05	16,75	14,30	14,8	16,3
Températures moyennes, pendant les 10′ finales, du calorimètre	17,90	17,42	19,18	17,82	18,42	20,40
» » » de l'air ambiant.	12,5	14,2	16,90	14,5	14,9	16,8
Coefficients de la formule de correction A	» 0,0447	» 0,0431	» 0,0526	» 0,0515	» 0,0552	» 0,0477
» » K	0,125	0,128	0,170	0,364	0,354	0,404
Élévation de température Δθ du calorimètre, observée	7°,776	7°,326	8°,164	7°,037	7°,532	7°,948
» » corrigée	7,2881	7,2406	7,9673	6,7282	7,2327	7,4532
Quantité totale de chaleur depuis 0°	100,410	101,242	111,099	118,719	119,113	124,852.

$\text{Log } M = 2{,}8220372$, log du degré $= 0{,}9774035$.

La quantité de chaleur que prend l'unité de poids de sulfure de carbone liquide, quand la température s'élève de 0° à $t°$, est exprimée par la formule :

$$Q = At + Bt^2,$$

dans laquelle $\log A = \bar{1}{,}3714961$, $\log B = \bar{5}{,}9112397$.

Les deux expériences faites aux basses températures donnent :

Moyenne des températures de la vapeur........................ 80°,07
Moyenne des quantités totales de chaleur........................ 100,826.

Pour les températures élevées on a :

Moyenne des températures de la vapeur........................ 190°,50
Moyenne des quantités totales de chaleur........................ 118,446

La différence des températures est......... 190°,50 — 80°,07 = 110°,43
La différence des quantités de chaleur est.... 118,446 — 100,826 = 17,620

On en déduit pour la chaleur spécifique de la vapeur 0,15956.

Comme les expériences aux hautes températures ont été faites dans une étendue assez considérable de l'échelle thermométrique, depuis 147° jusqu'à 229°, on peut chercher si la chaleur spécifique de la vapeur change sensiblement dans cette étendue.

Or l'expérience III, combinée avec la moyenne des deux premières, donne pour la chaleur spécifique...................... entre 80° et 147°, 0,1534,
La moyenne des expériences IV et V... id..... entre 80° et 192°,96, 0,1602,
L'expérience VI.................. id..... entre 80° et 229°,02, 0,1613.

La chaleur spécifique de la vapeur de sulfure de carbone semble donc augmenter sensiblement avec la température; mais il est difficile de conclure ce fait, avec certitude, d'un aussi petit nombre d'expériences.

2e SÉRIE.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
P........	209$^{gr.}$,33	219$^{gr.}$,77	220$^{gr.}$,09	219$^{gr.}$,84	207$^{gr.}$,13	226$^{gr.}$,22	204$^{gr.}$,63	197$^{gr.}$,29
τ........	8'	8'	8'	8'	8'	9'	7'	7'
p........	26$^{gr.}$,17	27$^{gr.}$,47	27$^{gr.}$,51	27$^{gr.}$,48	25$^{gr.}$,90	25$^{gr.}$,14	29$^{gr.}$,23	28$^{gr.}$,18
T........	69°,44	61°,88	65°,21	68°,35	194°,61	193°,95	192°,76	193°,51
t''........	13,43	13,76	13,79	13,31	14,67	15,55	14,80	14,76
θ........	5,43	5,53	5,47	4,97	5,14	5,14	5,39	5,71
t........	11,90	11,25	11,15	10,95	11,50	13,57	12,15	12,07
θ'........	13,41	13,74	13,77	13,29	14,65	15,54	14,79	14,75
t'........	12,05	11,39	11,17	11,22	11,71	13,47	12,17	12,35
A........	» 0,04087	» 0,0409	» 0,0305	» 0,0441	» 0,0446	» 0,0419	» 0,0442	» 0,0434
K........	0,0144	0,0061	0,0085	0,0163	0,0664	0,0468	0,0812	0,0590
Δθ........	7°,9266	8°,1662	8°,2700	8°,2692	9°,4413	10°,3043	9°,3048	8°,9673
Δ'θ........	7,9101	8,1768	8,2981	8,2562	9,4123	10,2411	9,2659	8,9409
C........	97,306	95,936	97,182	96,699	116,672	116,456	116,303	116,391.

Log M = 3,3964574, log de la valeur du degré = 1,2880122.

De ces expériences, on déduit :

Pour les basses températures.

Moyenne des températures .... 66°,22
Moyenne des quantités de chaleur 96,781

Pour les températures élevées.

Moyenne des températures .... 193°,71
Moyenne des quantités de chaleur........................... 116,456
La différence des températures est...... 193°,71 — 66°,22 = 127°,49
La différence des quantités de chaleur... 116,456 — 96,781 = 19,675
On en déduit pour la chaleur spécifique de la vapeur 0,15437.

En résumé, nous trouvons, pour la chaleur spécifique de la vapeur de sulfure de carbone,

dans la 1re série......... 0,15956
dans la 2e série.......... 0,15437.

Moyenne.... 0,15696.

Chaleur spécifique de la vapeur de benzine.

La benzine qui a servi à ces expériences a été préparée en décomposant le benzoate de chaux par la chaux vive dans une cornue chauffée au bain d'huile. Elle se solidifiait complétement en une masse cristalline à quelques degrés au-dessus de 0°. La chaleur spécifique de sa vapeur a été déterminée par le premier des procédés que j'ai décrits pour la vapeur d'eau.

Poids du liquide distillé	50,000 gr.	43,825 gr.
Durée de la distillation	8'	7'
Poids du liquide distillé par minute	6,25 gr.	6,26 gr.
Température du thermomètre à air	115°,97	217°,69
Température finale du calorimètre	20,91	22,52
Températures moyennes, pendant les 10' initiales, du calorimètre	10,95	11,12
» » » de l'air ambiant	16,18	16,50
Températures moyennes, pendant les 10' finales, du calorimètre	20,90	22,52
» » » de l'air ambiant	15,90	17,63
Coefficients de la formule de correction A	0,0342	0,0395
» » K	0,0700	0,208
Élévation de température Δθ du calorimètre, observée	9°,854	11°,261
» » corrigée	9,8000	11,0661
Quantité totale de chaleur depuis 0°	138,887	177,072.

$\text{Log M} = 2{,}8220372$, log du degré $= 0{,}8699940$.

La chaleur spécifique de la benzine liquide de 0°, à la température à laquelle elle reste dans le calorimètre, a été admise égale à 0,420; car, entre 0° et 70°, on l'a trouvée de 0,436.

Différence des quantités de chaleur...... 38,185
Différence des températures............ 101°,72

D'où chaleur spécifique de la vapeur = 0,3754.

Chaleur spécifique de la vapeur de l'essence de térébenthine.

L'essence de térébenthine avait été purifiée par distillation, en rejetant le premier et le dernier quart du produit distillé; puis elle avait été agitée à chaud avec un peu de potassium fondu, enfin soumise à une nouvelle rectification. Les expériences ont été faites par le procédé n° 2.

	I.	II.	III.	IV.
Poids du liquide distillé	gr. 45,365	gr. 45,032	gr. 44,525	gr. 42,984
Durée de la distillation	5'	5'	5'	6'
Poids du liquide distillé par minute	gr. 9,073	gr. 9,006	gr. 8,905	gr. 7,164
Température du thermomètre à air	176°,33	181°,95	246°,74	251°,40
Température finale du calorimètre	20,16	20,12	24,12	24,62
Températures moyennes, pendant les 10' initiales, du calorimètre	10,48	10,20	12,03	12,78
» » » de l'air ambiant	11,60	12,80	19,2	18,0
Températures moyennes, pendant les 10' finales, du calorimètre	20,16	20,15	24,20	24,66
» » » de l'air ambiant	11,6	13,50	19,40	18,3
Coefficients de la formule de correction A	» 0,0334	» 0,0401	» 0,0499	» 0,0414
» » K	0,287	0,326	0,381	0,414
Élévation de température $\Delta\theta$ du calorimètre, observée	9°,578	9°,818	11°,951	11°,740
» » corrigée	9,4973	9,6544	11,6290	11,3382
Quantité totale de chaleur depuis 0°	147,558	150,888	183,646	185,579.

$$\text{Log M} = 2,8220372, \qquad \text{log du degré} = 0,9774035.$$

La formule qui donne la quantité de chaleur que 1 gr. d'essence de terébenthine prend, quand sa température s'élève de 0° à $t°$, est

$$Q = At + Bt^2 + Ct^3,$$

dans laquelle

$$\log A = \bar{1},6133977, \quad \log B = \bar{4},7919279, \quad \log C = \bar{6},1229947.$$

A et B sont positifs, mais C est négatif.

Températures inférieures I et II.

Moyenne des températures .... 179°,14

Moyenne des quantités de chaleur 149,223

Températures élevées III et IV.

Moyenne des températures	249°,07
Moyenne des quantités de chaleur	184,612

Différence entre les quantités de chaleur 184,612 — 149,223 = 35,389
Différence entre les températures...... 249°,07 — 179°,14 = 69°,93

D'où chaleur spécifique de la vapeur = 0,5061.

Chaleur spécifique de la vapeur d'esprit de bois.

L'esprit de bois qui a servi pour ces expériences a été obtenu à l'aide du produit le plus pur que j'aie pu me procurer dans le commerce. J'ai commencé par soumettre ce produit à une distillation fractionnée, et j'ai rejeté le premier et le dernier quart du liquide distillé. Le produit intermédiaire, qui pesait de 600 à 800gr, a été mis à digérer, à une température de 40°, avec 2kil. de chlorure de calcium réduit en poudre fine jusqu'à ce que le tout se soit pris en masse. On a chauffé la matière jusqu'à 100° au bain marie; une petite quantité de liquide a distillé; on l'a rejetée. La matière desséchée a été traitée par une petite quantité d'eau, et l'on a chauffé jusqu'au-dessus de 100°. L'esprit de bois, mis en liberté par l'eau, a passé à la distillation. Enfin, on l'a purifié par une distillation au bain marie sur un grand excès de chaux vive.

Poids du liquide distillé	28gr,328	27gr,290	22gr,697	24gr,155
Durée de la distillation	6'	6'	5'	5'
Poids du liquide distillé par minute	4gr,72	4gr,54	4gr,54	4gr,83
Température du thermomètre à air	100°,13	102°,77	223°,13	223°,60
Température finale du calorimètre	19,23	19,24	20,64	21,28
Températures moyennes, pendant les 10' initiales, du calorimètre	10,30	10,26	11,10	11,00
» » » de l'air ambiant	11,80	11,80	14,00	14,7
Températures moyennes, pendant les 10' finales, du calorimètre	19,17	19,24	20,70	21,30
» » » de l'air ambiant	11,80	11,90	14,00	15,00

Coefficients de la formule de correction A	0,0434	0,0421	0,0463	0,0512
» » K	0,153	0,168	0,388	0,405
Élévation de température Δθ du calorimètre, observée	8°,896	8°,8972	9°,349	10°,007
» » corrigée	8,9621	8,9222	9,1429	9,7885
Quantité totale de chaleur depuis 0°	222,890	229,914	281,224	283,254.

Log M = 2,8220372, log du degré = 0,9774035.

La chaleur spécifique de l'esprit de bois liquide depuis 0° jusqu'à la température finale à laquelle le liquide reste dans le calorimètre, a été admise égale à 0,670.

Températures inférieures.

Moyenne des températures .... 101°,45
Moyenne des quantités de chaleur 226,402

Températures élevées.

Moyenne des températures .... 223°,36
Moyenne des quantités de chaleur 282,239

Différence entre les quantités de chaleur 55,837
Différence entre les températures .... 121°,91

D'où chaleur spécifique de la vapeur = 0,45802.

Chaleur spécifique de la vapeur d'éther cyanhydrique.

L'éther cyanhydrique a été préparé en distillant une dissolution très-concentrée de sulfovinate de chaux avec du cyanure de potassium réduit en poudre fine. Le produit distillé a été agité avec de l'eau à plusieurs reprises, puis distillé sur du chlorure de calcium pulvérisé.

Poids du liquide distillé	20gr,842	22gr,802	23gr,983	22gr,424
Durée de la distillation	7'	6'	6'	8'
Poids du liquide distillé par minute	2gr,98	3gr,80	3gr,99	2gr,80
Température du thermomètre à air	112°,27	115°,30	218°,11	223°,83
Température finale du calorimètre	22,83	23,54	24,93	25,16
Températures moyennes, pendant les 10' initiales, du calorimètre	14,90	15,00	14,22	15,00
» » » de l'air ambiant	20,52	20,67	18,82	18,90
Températures moyennes, pendant les 10' finales, du calorimètre	22,83	23,55	24,94	25,20
» » » de l'air ambiant	20,80	21,05	18,90	19,28

Coefficients de la formule de correction A	$0{,}0675$	$0{,}0612$	$0{,}0863$	$0{,}0743$
» » K	$0{,}221$	$0{,}253$	$0{,}535$	$0{,}590$
Élévation de température $\Delta\theta$ du calorimètre, observée	$7{,}8546$	$8{,}4677$	$10{,}5930$	$10{,}4550$
» » corrigée	$7{,}6474$	$8{,}3201$	$10{,}3480$	$9{,}7494$
Quantité totale de chaleur depuis 0°	$255{,}834$	$254{,}885$	$299{,}878$	$302{,}203$.

$$\text{Log M} = 2{,}8220372, \qquad \text{log du degré} = 1{,}1617871.$$

La quantité de chaleur qu'il faut donner à 1 gr. d'éther cyanhydrique pour élever sa température de 0° à t° est donnée par la formule

$$Q = At + Bt^2,$$

dans laquelle $\log A = \bar{1}{,}7063600$, $\log B = \bar{3}{,}1032095$.

Températures inférieures.

Moyenne des températures	113°,78
Moyenne des quantités de chaleur	255,36

Températures élevées.

Moyenne des températures	220°,97
Moyenne des quantités de chaleur	301,04
Différence entre les quantités de chaleur	45,68
Différence entre les températures	107°,19

D'où chaleur spécifique de la vapeur $= 0{,}42616$.

Chaleur spécifique de la vapeur d'éther bromhydrique.

Cet éther a été préparé par le procédé ordinaire, c'est-à-dire en faisant agir le brôme sur de l'alcool dans lequel on a placé du phosphore; seulement on a eu soin de fondre préalablement le phosphore dans l'alcool, et de le réduire en petits globules par une agitation prolongée pendant le refroidissement de l'alcool. Le mélange a été ensuite soumis à la distillation. Le liquide distillé a été agité à plusieurs reprises avec de l'eau, puis distillé au bain marie sur du chlorure de calcium pulvérisé.

Poids du liquide distillé	64gr,460	54gr,610	61gr,965	58gr,615
Durée de la distillation	5'	5'	5'	5'
Poids du liquide distillé par minute	12gr,89	10gr,92	12gr,39	11gr,723
Température du thermomètre à air	69°,37	86°,02	177°,71	215°,18
Température finale du calorimètre	18,22	17,67	19,74	20,43
Températures moyennes, pendant les 10' initiales, du calorimètre	10,92	11,10	11,00	11,05
» » » de l'air ambiant	13,5	15,7	12,6	13,9
Températures moyennes, pendant les 10' finales, du calorimètre	18,18	17,70	19,75	20,50
» » » de l'air ambiant	13,7	16,4	12,8	14,00
Coefficients de la formule de correction A	0,048	0,061	0,048	0,054
» » K	0,100	0,158	0,343	0,432
Élévation de température $\Delta\theta$ du calorimètre, observée	7°,192	6°,547	8°,885	9°,2173
» » corrigée	7,2048	6,3690	8,7647	8,9914
Quantité totale de chaleur depuis 0°	78,129	81,234	98,156	106,247.

Log M = 2,8220372, log du degré = 0,9774035.

La chaleur spécifique de l'éther bromhydrique liquide entre 0 et la température à laquelle il reste dans le calorimètre, a été admise égale à 0,216. (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, tome IX, page 349.)

Températures inférieures.

Moyenne des températures	77°,69
Moyenne des quantités de chaleur	79,68

Températures élevées.

Moyenne des températures	196°,45
Moyenne des quantités de chaleur	102,20
Différence entre les quantités de chaleur... 102,20 — 79,68 =	22,52
Différence entre les températures........ 196°,45 — 77°,69 =	118°,76

D'où chaleur spécifique de la vapeur = 0,1896.

Chaleur spécifique de la vapeur d'éther sulfhydrique.

L'éther sulfhydrique a été préparé en distillant du monosulfure de potassium cristallisé et très-pur, avec une dissolution concentrée de sulfovinate de chaux. Le produit, lavé à l'eau, a été distillé sur du chlorure de calcium.

Poids du liquide distillé	43,887 gr.	41,100 gr.	36,450 gr.	42,533 gr.
Durée de la distillation	6′	5′	6′	6′
Poids du liquide distillé par minute	7,314 gr.	8,22 gr.	6,075 gr.	7,090 gr.
Température du thermomètre à air	115°,22	124°,94	223°,61	222°,56
Température finale du calorimètre	23,71	23,80	26,84	26,59
Températures moyennes, pendant les 10′ initiales, du calorimètre	15,18	15,50	17,25	15,68
» » » de l'air ambiant	22,52	22,78	24,75	20,85
Températures moyennes, pendant les 10′ finales, du calorimètre	23,74	23,83	26,86	26,63
» » » de l'air ambiant	22,52	23,12	25,33	21,50
Coefficients de la formule de correction A	0°,0556	0°,0713	0°,0664	0°,0689
» » K	0,292	0,281	0,442	0,444
Élévation de température Δθ du calorimètre, observée	8°,5146	8°,2197	9°,5081	10°,8340
» » corrigée	8,2640	7,9537	9,1657	10,6575
Quantité totale de chaleur depuis 0°	136,144	139,644	179,532	178,824.

Log M = 2,8220372, log du degré = 1,1617871.

La chaleur spécifique de l'éther sulfhydrique liquide aux températures ambiantes a été admise égale à 0,470. (*Annales de chimie et de physique*, 3[e] série, t. IX, p. 349.)

Températures inférieures.

Moyenne des températures	120°,08
Moyenne des quantités de chaleur	137,894

Températures élevées.

Moyenne des températures	223°,08
Moyenne des quantités de chaleur	179,178

Différence des quantités de chaleur	179,170 — 137,894	= 41,284
Différence des températures	223°,08 — 120°,08	= 103°,00

D'où chaleur spécifique de la vapeur = 0,40081.

Chaleur spécifique de la vapeur d'éther acétique.

L'éther acétique a été préparé en distillant un excès d'acétate de soude réduit en poudre fine avec une dissolution concentrée de sulfovinate de chaux. L'éther acétique a été décanté de la couche aqueuse, puis distillé sur du chlorure de calcium.

Poids du liquide distillé	37gr,595	31gr,913	27gr,700	28gr,610
Durée de la distillation	5′	6′	5′	5′
Poids du liquide distillé par minute	7gr,52	5gr,32	5gr,54	5gr,72
Température du thermomètre à air	119°,50	109°,70	218°,94	218°,37
Température finale du calorimètre	25,74	23,91	25,40	24,84
Températures moyennes, pendant les 10′ initiales, du calorimètre	16,08	15,82	16,18	15,18
» » » de l'air ambiant	16,95	18,35	18,52	19,57
Températures moyennes, pendant les 10′ finales, du calorimètre	25,77	23,89	25,42	24,86
» » » de l'air ambiant	17,98	18,80	20,28	21,38
Coefficients de la formule de correction A	0,0609	0,0496	0,0637	0,0653
» » K	0,307	0,333	0,711	0,637
Élévation de température $\Delta\theta$ du calorimètre, observée	9°,885	8°,1749	9°,1774	9°,5563
» » corrigée	9,9265	8,0506	8,8672	9,1941
Quantité totale de chaleur depuis 0°	189,190	180,364	226,226	226,741.

$\log M = 2,8220372$, log du degré $= 1,1617871$.

La quantité de chaleur que l'éther acétique abandonne en descendant de $t°$ à $0°$ est donnée par la formule

$$Q = At + Bt^2,$$

dans laquelle $\log A = \bar{1},7221498$, $\log B = \bar{4},7186791$.

Températures inférieures.

Moyenne des températures .... 114°,60
Moyenne des quantités de chaleur........ 184,777

Températures élevées.

Moyenne des températures .... 218°,65
Moyenne des quantités de chaleur........ 226,483

Différence des quantités de chaleur....... 41,706
Différence des températures.............. 104°,05

D'où chaleur spécifique = 0,40082.

Chaleur spécifique de la vapeur d'acétone.

L'acétone avait été préparé par la distillation de 4kil. d'acétate de chaux avec 2kil. de chaux vive intimement mélangés.

Le produit a été distillé sur du chlorure de calcium au bain marie; enfin, soumis à une nouvelle distillation, dans laquelle on n'a recueilli que les deux premiers tiers du produit.

Poids du liquide distillé	36gr,500	39gr,618	31gr,885	36gr,245
Durée de la distillation	7'	7'	7'	7'
Poids du liquide distillé par minute	5gr,21	5gr,66	4gr,56	5gr,18
Température du thermomètre à air	130°,46	127°,98	231°,54	234°,80
Température finale du calorimètre	26,06	28,02	26,49	27,70
Températures moyennes, pendant les 10' initiales, du calorimètre	16,88	18,18	16,02	15,85
» » » de l'air ambiant	18,25	20,40	21,30	21,50
Températures moyennes, pendant les 10' finales, du calorimètre	26,04	28,00	26,52	27,71
» » » de l'air ambiant	19,23	20,75	21,42	22,18
Coefficients de la formule de correction A	0,0648	0,0792	0,0713	0,0739
» » K	0,291	0,254	0,584	0,549
Élévation de température Δθ du calorimètre, observée	9°,138	9°,8043	10°,341	11°,706
» » corrigée	9,1678	9,9118	10,0426	11,4351
Quantité totale de chaleur depuis 0°	180,197	180,573	222,766	223,757

$$\text{Log}\, M = 2{,}8220372, \qquad \log \text{du degré} = 1{,}1617871.$$

La quantité de chaleur que l'acétone liquide abandonne en descendant de t° à 0° est donnée par la formule

$$Q = At + Bt^2,$$

dans laquelle $\log A = \bar{1}{,}7045201$, $\log B = \bar{4}{,}5982214$.

Températures inférieures.

Moyenne des températures.............. 129,22
Moyenne des quantités de chaleur........ 180°,385

Températures élevées.

Moyenne des températures.............. 233°,17
Moyenne des quantités de chaleur........ 223,261

Différence des quantités de chaleur....... 42,876
Différence des températures............. 103°,95

D'où chaleur spécifique = 0,41246.

Chaleur spécifique de la vapeur de liqueur des Hollandais.

La liqueur des Hollandais a été préparée en recueillant préalablement l'hydrogène bicarboné dans un grand gazomètre, sur des eaux alcalines; puis dirigeant ce gaz dans un long tube de verre, en même temps qu'un courant de chlore, mais de manière que l'hydrogène bicarboné fût toujours en excès. La réaction avait lieu à la lumière diffuse, et le produit se condensait dans un récipient très-refroidi. Le liquide, lavé avec une eau alcaline, a été distillé sur du chlorure de calcium.

Poids du liquide distillé	50gr,525	48gr,680
Durée de la distillation	8'	6'
Poids du liquide distillé par minute	6gr,315	8gr,113
Température du thermomètre à air	110°,94	221°,35
Température finale du calorimètre	23,45	26,28
Températures moyennes, pendant les 10' initiales, du calorimètre	15,66	16,75
» » » de l'air ambiant	19,48	21,12
Températures moyennes, pendant les 10' finales, du calorimètre	23,46	26,31
» » » de l'air ambiant	20,08	22,55
Coefficients de la formule de correction A	0,075	0,0802
» » K	0,214	0,562
Élévation de température $\Delta\theta$ du calorimètre, observée	7°,6822	9°,4157
» » corrigée	7,6166	9,1323
Quantité totale de chaleur depuis 0°	107,040	132,359

$$\text{Log}\, M = 2{,}8220372, \qquad \log \text{du degré} = 1{,}1617871.$$

La quantité de chaleur que la substance liquide absorbe en montant de 0° à $t°$ est donnée par la formule

$$Q = At + Bt^2,$$

dans laquelle $\log A = \bar{1}{,}4656676$, $\log B = \bar{4}{,}3420165$.

Différence des quantités de chaleur... 132,359 — 107,040 = 25,319
Différence des températures......... 221°,35 — 110°,94 = 110°,41

Chaleur spécifique de la vapeur = 0,22931.

Chaleur spécifique de la vapeur de chloroforme.

Le chloroforme qui a servi à ces expériences avait été préparé, spécialement pour cet objet, par M. Soubeiran, à la Pharmacie centrale. Je l'ai rectifié ensuite en rejetant le premier et le dernier quart. Mais il est difficile de répondre de la pureté de ce produit.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
P	71gr,697	80gr,440	70gr,902	72gr,056	68gr,540	63gr,980	66gr,768	62gr,871
τ	6'	6'	7'	7'	6'	5'	6'	8'
p	11gr,94	13gr,40	10gr,13	10gr,29	11gr,42	12gr,79	11gr,13	7gr,86
T	110°,54	117°,13	127°,68	114°,49	228°,98	230°,24	226°,64	227°,65
t'	22,00	22,95	21,96	22,14	24,16	24,15	22,84	23,82
θ_0	13,80	13,77	13,50	13,65	14,15	14,68	13,20	14,40
t	18,47	18,95	18,40	20,38	20,84	22,90	18,22	18,82
θ'	22,03	22,90	22,05	22,20	24,26	24,25	22,90	23,87
t_0	19,50	19,23	19,30	20,92	21,97	23,42	18,62	19,05
A	0,067	0,0700	0,069	0,0694	0,0755	0,0753	0,0755	0,0764
K	0,207	0,157	0,342	0,293	0,555	0,501	0,521	0,729
$\Delta\theta$	8°,1198	9°,1098	8°,3746	8°,3836	9°,9077	9°,3117	9°,5184	9°,1856
$\Delta'\theta$	7,9970	9,0656	5,1586	8,1134	9,4949	8,8981	9,2377	8,7093
C	78,979	79,968	81,259	79,715	97,392	97,753	96,973	97,311.

$$\log M = 2,8220372, \qquad \log \text{du degré} = 1,1617871.$$

La quantité de chaleur que le chloroforme liquide prend quand il s'échauffe de 0° à $t°$ est donnée par la formule

$$Q = At + Bt^2,$$

dans laquelle $\log A = \bar{1},3661435$, $\log B = \bar{5},7051430$.

Températures inférieures I, II, III et IV.

Moyenne des températures.................................. 117°,46

Moyenne des quantités de chaleur.......................... 79,980

Températures élevées V, VI, VII et VIII.

Moyenne des températures.................................. 228°,38

Moyenne des quantités de chaleur.......................... 97,357

Différence des quantités de chaleur....	97,357 —	79,980	=	17,377
Différence des températures..........	228°,38	— 117°,46	=	110°,92

D'où chaleur spécifique de la vapeur = 0,15666.

Les substances dont il me reste à parler attaquent, toutes, énergiquement le laiton; il est donc impossible de déterminer la chaleur spécifique de leur vapeur à l'aide des appareils que j'ai précédemment décrits. J'ai employé, à cet effet, le calorimètre en platine (fig. 15, planche I) et le bain d'huile à serpentin de platine qui m'a servi pour déterminer les chaleurs spécifiques des gaz doués de propriétés chimiques analogues (page 148). Le liquide était alors contenu dans une petite cornue de verre; en un mot, on opérait comme je l'ai dit (page 167).

Chaleur spécifique de la vapeur de brôme.

Le brôme qui a été employé pour ces expériences a été préparé, dans mon laboratoire, avec du brômure de potassium purifié par plusieurs cristallisations, et dont on a constaté la pureté par les réactions chimiques connues. Ce brômure a été distillé avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse. Le brôme a été purifié par des lavages à l'eau et par deux distillations au bain-marie sur de l'acide sulfurique concentré.

	I.	II.	III.	IV.
Poids du liquide distillé..........	gr. 117,76	gr. 132,87	gr. 103,75	gr. 121,40
Durée de la distillation..........	8'	9'	12'	11'
Poids du liquide distillé par minute..........	gr. 14,72	gr. 14,76	gr. 8,65	gr. 11,04

Température du thermomètre à air	83°,98	81°,83	227°,38	229°,10
Température finale du calorimètre	13,03	14,18	14,37	16,08
Températures moyennes, pendant les 10' initiales, du calorimètre	2,99	2,93	3,23	3,80
» » » de l'air ambiant	5,25	5,30	5,78	6,06
Températures moyennes, pendant les 10' finales, du calorimètre	12,95	14,06	14,43	16,02
» » » de l'air ambiant	5,35	5,65	5,96	6,05
Coefficients de la formule de correction A	0,08316	0,0818	0,1025	0,1002
» » K	0,302	0,246	1,1035	0,7286
Élévation de température Δθ du calorimètre, observée	9°,9153	11°,1390	10°,7834	12°,043
» » corrigée	9,9567	11,2230	10,1489	11,9079
Quantité totale de chaleur depuis 0°	51,040	51,113	58,974	59,316.

$$\text{Log}\,M = 2,7687639, \qquad \log \text{ du degré} = 0,2880122.$$

Chaleur spécifique moyenne du brôme liquide de 0 à 16° = 0,107 déduite des expériences consignées *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XXVI, p. 273.

Expériences I et II.

Moyenne des températures............ 82°,90
Moyenne des quantités de chaleur...... 51,076

Expériences III et IV.

Moyenne des températures............ 228°,24
Moyenne des quantités de chaleur...... 59,145

Différence des températures........... 145°,34
Différence des quantités de chaleur..... 8,069

D'où chaleur spécifique de la vapeur = 0,05518.

Chlorure de silicium.

Le chlorure de silicium a été préparé par les procédés ordinaires; on l'a purifié en le distillant sur du mercure métallique.

	I.	II.	III.	IV.
Poids du liquide distillé	74gr,294	76gr,539	74gr,796	72gr,105
Durée de la distillation	6'	6'	6'	6'
Poids du liquide distillé par minute	12gr,382	12gr,76	12gr,49	12gr,02

Température du thermomètre à air	90,26	89°,56	234°,03	233°,65
Température finale du calorimètre	16,11	17,09	19,30	19,97
Températures moyennes, pendant les 10' initiales, du calorimètre	10,12	10,57	10,42	11,50
» » » de l'air ambiant	9,62	11,68	9,70	12,95
Températures moyennes, pendant les 10' finales, du calorimètre	16,05	17,04	19,25	20,04
» » » de l'air ambiant	10,17	11,92	10,04	14,00
Coefficients de la formule de correction A	D 0,0576	D 0,0457	D 0,0642	D 0,0674
» » K	0,154	0,150	0,526	0,572
Élévation de température Δθ du calorimètre, observée	6°,1080	6°,4552	8°,6907	8°,2265
» » corrigée	6,1501	6,4163	8,6420	8,0325
Quantité totale de chaleur depuis 0°	53,679	54,509	74,320	71,915.

$$\text{Log M} = 2,7863965, \qquad \log \text{du degré} = 1,1625174.$$

J'ai admis 0,190 pour la chaleur spécifique du chlorure de silicium liquide entre 0° et 20°. (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. IX, p. 349.)

Expériences I et II.

Moyenne des températures	89°,91
Moyenne des quantités de chaleur	54,094

Expériences III et IV.

Moyenne des températures	233°,84
Moyenne des quantités de chaleur	73,117
Différence des températures	143°,93
Différence des quantités de chaleur	19,023.

D'où chaleur spécifique de la vapeur = 0,1322.

Chlorure phosphoreux.

Le chlorure phosphoreux a été purifié également par une distillation sur le mercure métallique.

	I.	II.	III.	IV.
Poids du liquide distillé	gr. 67,895	gr. 66,170	gr. 65,510	gr. 64,785
Durée de la distillation	6'	6'	6'	6'
Poids du liquide distillé par minute	gr. 11,32	gr. 11,03	gr. 10,92	gr. 10,80

Température du thermomètre à air	113°,76	109°,10	241°,93	250°,11
Température finale du calorimètre	18,17	19,84	20,45	20,96
Températures moyennes pendant les 10' initiales, du calorimètre	10,55	12,43	10,99	11,49
» » » de l'air ambiant	10,92	13,72	11,37	12,42
Températures moyennes, pendant les 10' finales, du calorimètre	18,07	19,72	20,45	20,92
» » » de l'air ambiant	11,80	13,47	11,70	12,97
Coefficients de la formule de correction A	0,0550	0,060	0,061	0,066
» » K	0,190	0,172	0,502	0,509
Élévation de température Δθ du calorimètre, observée	7°,500	7°,278	9°,1894	9°,1790
» » corrigée	7,5197	7,3173	9,0926	9,1161
Quantité totale de chaleur depuis 0°	71,498	71,742	89,114	90,392.

$$\text{Log M} = 2,7863965, \quad \log \text{du degré} = 1,1625174.$$

Chaleur spécifique du liquide depuis 0° jusqu'à la température à laquelle il reste dans le calorimètre = 0,20922.

Expériences I et II.

Moyenne des températures............ 111°,43
Moyenne des quantités de chaleur....... 71,620

Expériences III et IV.

Moyenne des températures............ 246°,02
Moyenne des quantités de chaleur...... 89,753

Différence des quantités de chaleur..... 18,133
Différence des températures........... 134°,59

D'où chaleur spécifique de la vapeur = 0,13473.

Chlorure d'arsenic.

Préparé par les procédés ordinaires. On l'a sursaturé de chlore, et on l'a abandonné pendant 12 heures; on l'a agité ensuite jusqu'à décoloration complète avec de l'arsenic en poudre, et on l'a soumis à une nouvelle distillation.

	I.	II.	III.	IV.
Poids du liquide distillé	76gr,920	84gr,620	84gr,820	87gr,554
Durée de la distillation	8'	6'	7'	8'
Poids du liquide distillé par minute	9gr,62	14gr,10	12gr,12	10gr,94

Température du thermomètre à air	162°,70	154°,86	267°,78	268°,16
Température finale du calorimètre	18,90	19,54	22,35	24,75
Températures moyennes, pendant les 10' initiales, du calorimètre	10,00	9,79	10,55	12,79
» » » de l'air ambiant	10,25	10,22	11,67	12,05
Températures moyennes, pendant les 10' finales, du calorimètre	18,84	19,46	22,37	24,73
» » » de l'air ambiant	11,22	10,50	12,95	12,20
Coefficients de la formule de correction A	0,063	0,056	0,057	0,065
» » K	0,424	0,401	0,732	0,918
Élévation de température Δθ du calorimètre, observée	8°,6116	9°,4886	11°,356	11°,573
» » corrigée	8,5069	9,4736	11,091	11,329
Quantité totale de chaleur depuis 0°	70,923	71,869	83,857	83,446

$\log M = 2,7863965$, log du degré $= 1,1625174$.

Chaleur spécifique du liquide.......... 0,17604.

Expériences I et II.

Moyenne des températures............ 158°,78
Moyenne des quantités de chaleur...... 71,396

Expériences III et IV.

Moyenne des températures............ 267°,97
Moyenne des quantités de chaleur....... 83,651

Différence des quantités de chaleur..... 12,255
Différence des températures........... 109°,19

D'où chaleur spécifique de la vapeur = 0,11224.

Chaleur spécifique de la vapeur de chlorure de titane.

Le chlorure de titane a été préparé par les procédés connus. On l'a débarrassé de son excès de chlore en l'agitant avec du mercure métallique, puis on l'a distillé en ne recueillant que la partie intermédiaire du produit.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Poids du liquide distillé	66gr,787	51gr,329	65gr,888	63gr,518	70gr,766
Durée de la distillation	7'	5'	5'	6'	7'
Poids du liquide distillé par minute	9gr,74	10gr,26	13gr,18	10gr,59	10gr,11

Température du thermomètre à air	160°,91	162°,61	162°,55	271°,15	272°,32
Température finale du calorimètre	22,10	18,64	20,61	22,69	26,05
Températures moyennes, pendant les 10' initiales, du calorimètre	14,33	12,63	13,10	13,63	15,71
» » » de l'air ambiant	16,15	14,30	13,57	13,90	14,87
Températures moyennes, pendant les 10' finales, du calorimètre	22,06	18,65	20,56	22,73	26,11
» » » de l'air ambiant	15,73	15,10	14,41	15,11	14,87
Coefficients de la formule de correction A	0,0610	0,058	0,070	0,071	0,069
» » K	0,378	0,343	0,447	0,761	1,088
Élévation de température $\Delta\theta$ du calorimètre, observée	7°,5366	5°,7881	7°,2876	8°,6151	9°,7466
» » corrigée	7,4153	5,6646	7,2044	8,4012	9,3469
Quantité totale de chaleur depuis 0°	72,094	71,022	70,779	85,187	85,707.

$$\text{Log M} = 2,7863965, \qquad \text{log du degré} = 1,1625174.$$

Chaleur spécifique du liquide... 0,19145. (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. IX, p. 349.)

Expériences I, II et III.

Moyenne des températures............ 162°,02
Moyenne des quantités de chaleur....... 71,298

Expériences IV et V.

Moyenne des températures............ 271°,73
Moyenne des quantités de chaleur...... 85,447

Différence des quantités de chaleur..... 14,149
Différence des températures........... 109°,71

D'où chaleur spécifique de la vapeur = 0,12897.

Bichlorure d'étain.

Le bichlorure a été sursaturé de chlore et abandonné ainsi pendant 24 heures; puis on l'a agité avec du mercure jusqu'à décoloration, et soumis à la distillation.

	I.	II.	III.	IV.
Poids du liquide distillé	101gr,736	112gr,415	111gr,785	110gr,780
Durée de la distillation	9'	6'	6'	6'
Poids du liquide distillé par minute	11gr,30	18gr,73	18gr,63	18gr,46

Température du thermomètre à air	148°,34	150°,41	274°,77	271°,94
Température finale du calorimètre	20,96	23,71	25,38	26,88
Températures moyennes, pendant les 10' initiales, du calorimètre	12,89	15,04	14,05	15,99
» » » de l'air ambiant	13,75	14,22	16,02	15,75
Températures moyennes, pendant les 10' finales, du calorimètre	20,88	23,60	25,40	26,81
» » » de l'air ambiant	13,77	14,35	16,65	15,58
Coefficients de la formule de correction A	0,058	0,058	0,069	0,066
» » K	0,296	0,338	0,834	0,711
Élévation de température Δθ du calorimètre, observée	7°,8550	8°,4603	10°,813	10°,4722
» » corrigée	7,8299	8,5208	10,615	10,419
Quantité totale de chaleur depuis 0°	50,135	49,828	61,787	61,453.

Log M = 2,7863965, log du degré = 1,1625174.

Chaleur spécifique du liquide 0,14759. *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. IX, p. 349.)

Expériences I et II.

Moyenne des températures............ 149°,37
Moyenne des quantités de chaleur....... 49,981

Expériences III et IV.

Moyenne des températures............ 273°,35
Moyenne des quantités de chaleur...... 61,620

Différence des quantités de chaleur..... 11,639
Différence des températures........... 123°,98

D'où chaleur spécifique de la vapeur = 0,09388.

Le nombre des substances qui se prêtent à des recherches du genre de celles qui nous occupent est malheureusement assez limité. Leur préparation en quantité suffisante, et dans un état convenable de pureté, offre souvent beaucoup de difficulté. Un grand nombre s'altèrent aux hautes températures auxquelles leurs vapeurs doivent être exposées. Quelquefois ces altérations se manifestent clairement pendant ou après l'expérience, et l'on est averti qu'on ne doit pas avoir confiance dans les résultats obtenus; c'est ce qui m'est arrivé

pour plusieurs liquides dont je n'ai pas parlé dans ce Mémoire. Mais souvent les substances subissent des modifications isomériques qui ne se révèlent par aucun changement extérieur, et que l'analyse chimique est impuissante à constater; ces modifications peuvent cependant altérer notablement les éléments calorifiques. Si des phénomènes de cette nature se sont produits pour quelques-unes des substances dont j'ai déterminé les chaleurs spécifiques de vapeur, ils ont échappé à mon investigation, malgré le soin que j'y ai apporté.

Je ne discuterai pas maintenant les résultats obtenus dans ce travail. Cette discussion trouvera sa place plus loin.

DEUXIÈME PARTIE.

Sur la capacité calorifique des gaz sous diverses pressions.

Les recherches qui précèdent ont eu pour but de déterminer la quantité de chaleur qu'il faut communiquer à l'unité de poids des différents gaz pour élever leur température de $1°$, tous ces gaz se trouvant sensiblement sous la même pression, c'est-à-dire sous celle de notre atmosphère. Mais on peut demander si la capacité calorifique d'un même gaz est indépendante du volume qu'il occupe, ou si elle varie avec ce volume suivant une loi assignable. Jusqu'ici très-peu de tentatives ont été faites sur ce sujet, et elles ont toujours eu lieu entre des limites de pression si restreintes qu'elles n'auraient pu décider la question, lors même que les expériences individuelles auraient présenté l'exactitude nécessaire.

Gay-Lussac avait cru pouvoir conclure de quelques expériences, dont le principe est aujourd'hui reconnu inexact (page 11), que *les capacités d'un même gaz pour le calorique diminuent, sous le même volume, avec sa densité.*

Delaroche et Bérard firent circuler dans leur appareil ca-

lorimétrique de l'air atmosphérique, tantôt sous la pression de $0^m,7405$, tantôt sous celle de $1^m,0058$; ils arrivèrent à une conclusion opposée à celle de Gay-Lussac, savoir : *que la chaleur spécifique de volumes égaux d'un même gaz est d'autant plus grande que la densité du gaz est elle-même plus considérable; mais que le rapport des chaleurs spécifiques n'est pas le même que celui des densités, car ce dernier rapport étant de* $\frac{1}{1,3583}$, *le premier a été trouvé de* $\frac{1}{1,2396}$.

Pour résoudre cette question, qui est de la plus haute importance pour la théorie de la chaleur, il est nécessaire d'opérer sur le même gaz ayant des densités très-différentes. Mais si la détermination exacte de la capacité calorifique d'un gaz en équilibre de pression avec l'atmosphère présente déjà de grandes difficultés, celles-ci deviennent bien autrement considérables quand il s'agit d'opérer sur ce gaz ayant une force élastique de plusieurs atmosphères. On rencontre alors des obstacles presque insurmontables dans l'ajustement convenable des appareils, et l'on n'est plus maître de diminuer, au delà d'une certaine proportion, l'influence des causes perturbatrices, notamment celle qui provient de la chaleur amenée au calorimètre par conductibilité.

J'ai porté principalement mes efforts sur l'air atmosphérique, parce que, dans ce cas, on est sûr de l'identité du gaz sur lequel on opère, et qu'on n'a pas la peine de le préparer. J'ai fait trois séries d'expériences sur l'air; je vais les décrire successivement.

Première série d'expériences sur l'air atmosphérique.

L'appareil qui m'a servi pour cette première série est re-

présenté fig. 1, planche III. De même que celui qui nous a servi pour déterminer la chaleur spécifique des gaz sous la pression ordinaire de l'atmosphère, il se compose :

1° D'un grand réservoir de cuivre dans lequel on comprime le gaz destiné à l'expérience, et qui n'est pas représenté sur la figure. La force élastique de ce gaz est mesurée sur un manomètre à mercure, et sa température est indiquée par un thermomètre plongé dans l'eau qui enveloppe le réservoir. Avec ces deux éléments on peut calculer exactement le poids du gaz contenu dans le réservoir ;

2° D'un bain d'huile MN renfermant un serpentin semblable à celui des premières expériences, mais le tube en est plus épais pour pouvoir résister à une forte pression. Ce tube a 8 millimètres de diamètre intérieur ;

3° D'un calorimètre CC′ revêtu de son enveloppe. La disposition de ce calorimètre diffère de celle qui a été adoptée pour les expériences sous la pression ordinaire de l'atmosphère ; les boîtes plates dont ce dernier se compose n'auraient pu résister à une forte pression. Dans le nouveau calorimètre l'extrémité *de* du serpentin du bain d'huile a été soudée au bas d'un tube vertical *ef* en laiton, de 20 millimètres de diamètre intérieur, fermé aux deux bouts, et qui se trouve au milieu du calorimètre. Vers la base supérieure *f* de ce tube on a soudé un serpentin *fghi*, qui sort de la boîte du calorimètre suivant *hi* dans le prolongement du tube arrivant *de*. Ce petit serpentin, qui a environ 2 mètres et demi de développement, est formé par un tube en laiton de 8 millimètres de diamètre intérieur ; il reste, sur tout son pourtour, à une distance de 5 à 6 millimètres des parois du calorimètre. Un agitateur *kmn* communique une agitation

régulière à l'eau du calorimètre; sa palette se meut dans l'espace annulaire qui reste libre entre le tube central *ef* et l'intérieur du serpentin. La température du calorimètre est donnée par un thermomètre *t*, dont le réservoir est placé également entre le serpentin et le tube central. Les tubes qui composent les serpentins sont soudés à la soudure d'argent, et on en a essayé l'ensemble sous une pression de plus de 15 atmosphères;

4° D'un manomètre à mercure M'N' pouvant indiquer une pression de 4 atmosphères, et communiquant en *b* avec la première extrémité du serpentin du bain d'huile. Ce manomètre est disposé en contre-bas, de manière que l'opérateur qui régularise le courant gazeux en manœuvrant la vis régulatrice V, ait, à la hauteur des yeux, le niveau α de la colonne mercurielle soulevée, qu'il doit maintenir constant pendant l'écoulement.

On mastique, à l'extrémité *i* du serpentin du calorimètre, un tube capillaire *ij* en verre, choisi de manière que lorsque la force élastique du gaz à l'intérieur du serpentin est celle qui correspond à la colonne mercurielle soulevée en α, l'écoulement du gaz se fait avec la vitesse jugée convenable pour l'exactitude de l'expérience. On peut d'ailleurs faire varier cette vitesse en changeant le tube capillaire *ij*.

Voici maintenant la manière d'opérer :

Le gaz a été comprimé dans le réservoir sous une pression de 8 à 10 atmosphères; on en a déterminé rigoureusement la quantité par l'observation du manomètre et par celle de la température de l'eau qui entoure le réservoir. Le bain d'huile a été porté à la température à laquelle on veut faire l'expérience, et on a réglé la lampe à gaz qui le chauffe de manière

à lui laisser une marche très-faiblement ascendante, afin que le thermomètre du bain d'huile se maintienne sensiblement stationnaire lorsque le serpentin sera parcouru par le courant gazeux qui enlève de la chaleur au bain. Le bain d'huile et le calorimètre sont maintenus dans une agitation régulière.

On commence alors à suivre le réchauffement du calorimètre sous l'influence des causes perturbatrices, pendant une période de 10 minutes. La chaleur qui arrive du bain d'huile par conductibilité le long du tube du serpentin est ici de beaucoup la cause prédominante. Soient $\Delta\theta'$ le réchauffement observé, θ' la température moyenne du calorimètre pendant ces 10 minutes, t' celle de l'air ambiant, K la chaleur amenée par conductibilité et par rayonnement du bain d'huile; on peut poser

$$\Delta\theta' = A(\theta' - t') + K.$$

A la fin de la deuxième minute, on ouvre le robinet R, et l'on tourne vivement la vis V pour amener le niveau du mercure du manomètre M'N' au trait α, où on le maintient ensuite rigoureusement invariable pendant tout le temps de l'écoulement. Le gaz traverse alors les serpentins de l'appareil sous la pression correspondant à la colonne de mercure $\alpha\beta$, et il ne se détend pour se mettre sous la pression de l'atmosphère qu'à sa sortie par le tube capillaire ij, dont l'orifice est extrêmement petit par rapport à la section du tube des serpentins. On observe, de minute en minute, la température du calorimètre, celle du bain d'huile et celle de l'air ambiant; enfin, quand on a obtenu une variation suffisante de température dans le calorimètre, on ferme le robinet R.

On continue l'observation des températures encore pendant trois minutes, pour laisser le gaz se détendre complétement dans le serpentin, et l'uniformité de température s'établir dans le calorimètre. On procède, enfin, à l'observation de la variation de température du calorimètre sous l'influence des causes perturbatrices pendant la dernière période de 10'. Soient $\Delta\theta''$ cette variation, θ'' la température du calorimètre, enfin t'' celle de l'air ambiant, on peut poser

$$\Delta\theta'' = A(\theta'' - t'') + K,$$

K ayant la même valeur que dans la première équation qui a été déduite des observations faites pendant la première période de 10'. La constante K ne doit dépendre, en effet, que de la différence de température entre le bain d'huile et le serpentin, et cette différence varie très-peu dans une expérience, surtout quand la température du bain d'huile est très-élevée.

Les constantes A et K ayant été calculées au moyen de ces deux équations, on pourra se servir de l'équation générale $\Delta\theta = A(\theta - t) + K$ pour calculer les variations de température qui ont été produites pendant chaque minute sur le calorimètre par les causes perturbatrices; on en retranchera la somme du résultat total observé, et le reste exprimera l'effet produit uniquement par le courant gazeux.

Mais, dans nos expériences sur la chaleur spécifique des gaz sous la pression de l'atmosphère, nous sommes parvenus à rendre ces corrections très-petites en fixant le serpentin du bain d'huile au calorimètre par l'intermédiaire d'un ajutage mauvais conducteur de la chaleur; tandis que, dans les expériences présentes, la communication entre les serpentins ne peut se faire que par un tube métallique continu,

et d'une épaisseur convenable, afin de pouvoir résister à la forte pression qui s'exerce à l'intérieur des appareils. Il en résulte que la constante K a toujours une valeur considérable, et que la correction provenant des causes perturbatrices forme une partie importante du résultat total. Or, comme il reste toujours quelque doute sur la valeur de ces corrections, on conçoit que les résultats fournis par les expériences individuelles présentent moins de concordance que dans les expériences faites sous la pression ordinaire, et qu'il doit rester plus d'incertitude sur la valeur absolue des capacités calorifiques qu'on trouve ainsi.

J'ai voulu m'assurer d'abord si la présence d'un gaz plus ou moins comprimé dans les serpentins exerçait une influence sensible sur la valeur de la constante K. A cet effet, j'ai suivi, à plusieurs reprises, la variation de température du calorimètre pendant des périodes de 10 minutes, lorsque les serpentins étaient remplis, successivement, d'air sous la pression ordinaire, puis d'air très-comprimé. Les valeurs de K déduites de ces observations ont présenté de légères variations, mais celles-ci ne paraissaient nullement en rapport avec la pression du gaz.

Le tableau suivant renferme les éléments des déterminations de la capacité calorifique de l'air sous une pression d'environ 4 atmosphères :

Pression initiale du gaz dans le réservoir	mm. 8314,01	mm. 8828,17	mm. 8615,69	mm. 8200,46
Pression finale du gaz dans le réservoir	4105,38	4615,59	4363,93	3655,43
Poids du gaz écoulé	gr. 204,203	gr. 205,648	gr. 207,150	gr. 223,575
Durée de l'écoulement	14'	14'	14'	16'
Poids du gaz écoulé par minute	gr. 14,58	gr. 14,69	gr. 14,80	gr. 13,91
Pression constante du gaz dans les appareils calorimétriques	mm. 3003,0	mm. 2999,7	mm. 3001,0	mm. 3000,0
Excès moyen de température du bain d'huile sur le calorimètre	174°,51	171°,85	175°,62	181°,42
Températures moyennes, pendant les 10' initiales, du calorimètre	24,74	22,54	20,30	16,00
» » » de l'air ambiant	18,22	19,65	14,50	11,90
Températures moyennes, pendant les 10' finales, du calorimètre	41,00	39,37	37,30	34,91
» » » de l'air ambiant	18,50	19,70	15,80	12,57
Coefficients de la formule de correction A	» 0,063	» 0,064	» 0,063	» 0,0565
» » K	2,722	2,604	2,665	2,712
Élévation de température $\Delta\theta$ du calorimètre, observée	15°,277	15°,048	15°,500	17°,591
» » corrigée	11,180	11,007	11,464	12,606
Chaleur spécifique du gaz	0,23308	0,23138	0,23411	0,23089.

Log M = 2,8709421, log de la valeur du degré = 0,8699940.

La moyenne de ces quatre expériences donne pour la chaleur spécifique de l'air sous la pression de 3$^{mèt.}$ de mercure, ou de 3$^{atm.}$,95 .... 0,23236.

J'ai déterminé ensuite, avec le même appareil, la chaleur spécifique de l'air sous une pression très-peu différente de celle de l'atmosphère ambiante. Il suffisait, pour cela, de retirer le tube capillaire *ij* qui avait été mastiqué à l'extrémité du serpentin du calorimètre, et de mettre la tubulure *b* en communication avec le petit manomètre de l'appareil (fig. 7, planche I). On conduisait d'ailleurs les expériences exactement comme il a été dit page 78 et suivantes, en donnant au courant gazeux sensiblement la même vitesse que dans les expériences sous haute pression. Voici les résultats que l'on a obtenus :

Poids du gaz qui a traversé l'appareil	gr. 138,372	gr. 204,321	gr. 202,708	gr. 210,949	gr. 219,124
Durée de l'écoulement	10'	14'	14'	15'	15'
Poids du gaz écoulé par minute	gr. 13,84	gr. 14,60	gr. 14,48	gr. 14,06	gr. 14,60
Excès moyen de température du bain d'huile sur le calorimètre	185°,92	173°,66	179°,51	181°,41	190°,52
Températures moyennes, pendant les 10' initiales, du calorimètre	20,56	24,41	19,16	16,22	16,56
» » » de l'air ambiant	17,85	19,55	16,35	12,30	11,87
Températures moyennes, pendant les 10' finales, du calorimètre	34,16	41,07	36,60	34,48	36,18
» » » de l'air ambiant	18,00	19,65	17,40	12,68	12,67
Coefficients de la formule de correction A	0,063	0,067	0,066	0,0676	0,0658
» » K	2,841	2,715	2,745	2,865	3,008
Élévation de température Δθ du calorimètre, observée	12°,080	14°,933	15°,783	17°,092	18°,265
» » corrigée	8,0420	11,072	11,268	11,9603	13,1358
Chaleur spécifique du gaz	0,23224	0,23182	0,23005	0,23219	0,23376.

Log M = 2,8709421, log de la valeur du degré = 0,8699940.

La moyenne de ces expériences donne pour la chaleur spécifique de l'air sous la pression ordinaire de l'atmosphère 0,23201, valeur qui est presque identique avec celle que nous avons trouvée pour l'air à 4 atmosphères. On doit en conclure que *la capacité calorifique de l'unité de poids d'air atmosphérique est indépendante de la densité du gaz ;* ou, en d'autres termes, *que la capacité calorifique d'un même volume d'air atmosphérique est proportionnelle à sa densité.*

On remarquera que la capacité calorifique que nous venons de trouver pour l'air atmosphérique est notablement plus faible que celle qui résulte de nos anciennes expériences. Cela tient à plusieurs causes; la principale provient probablement de l'incertitude qui reste sur la valeur absolue des effets dus aux causes perturbatrices, et surtout de la quantité de chaleur anomale qui arrive au calorimètre par conductibilité pendant le temps qu'il est traversé par le courant gazeux. Nous avons admis que cette quantité était la

même que celle que l'on trouve, pour le même temps et avec des conditions extérieures identiques, quand le gaz ne traverse pas les appareils. Cette cause d'incertitude existe déjà dans nos expériences sur les gaz pris sous la pression ordinaire de l'atmosphère, ainsi que je l'ai fait remarquer (page 83); mais dans ce dernier cas elle ne portait que sur une correction très petite, et l'on peut admettre que son influence est insensible dans les conditions où nos expériences ont été faites (page 84). Tandis que, dans les expériences présentes, elle porte sur une correction considérable; et il peut en résulter une erreur constante qui diminue notablement les valeurs trouvées pour les chaleurs spécifiques. Ce qui me confirme dans cette opinion, c'est que, ayant été obligé plusieurs fois de détacher le calorimètre du serpentin du bain d'huile pour modifier certaines parties de l'appareil, je n'ai jamais trouvé, deux fois de suite, exactement la même capacité calorifique pour l'air; le moindre changement dans l'ajustement, dans les dimensions du tube de raccord ou dans l'épaisseur de ses parois, amenait une variation très-sensible dans la valeur absolue de la capacité de l'air. Il reste également quelque doute sur l'exactitude de M, c'est-à-dire sur la valeur calorifique en eau du calorimètre. On a déterminé celle-ci par le poids constant de l'eau qu'on y introduisait, et d'après le poids du calorimètre en laiton muni de ses appendices. Or, je me suis assuré, à plusieurs reprises, que cette manière de calculer M n'est pas très-exacte; l'erreur est insignifiante quand le calorimètre est très-léger, mais elle n'est pas négligeable quand le poids de l'appareil est considérable, comme cela arrive dans le cas présent. Il est convenable, et je n'ai jamais négligé de le faire quand cela était

possible, de vérifier la valeur de M par des expériences spéciales, en communiquant au calorimètre des quantités de chaleur bien connues, et observant les élévations de température qu'elles déterminent dans le calorimètre disposé comme il doit l'être pour les expériences auxquelles on le destine. Mais cette vérification directe présentait des difficultés dans le cas actuel, à cause de la disposition particulière de l'appareil.

Enfin, je me suis assuré, dans les expériences faites sous la pression de l'atmosphère, que le gaz conservait, à sa sortie du calorimètre, un excès sensible de température sur l'eau du calorimètre, parce qu'on n'avait pu donner aux tuyaux du serpentin un développement suffisant, eu égard à la grande vitesse que l'on devait communiquer au courant gazeux, pour diminuer les incertitudes qui existent sur la température du gaz chaud au moment où il pénètre dans le calorimètre.

D'ailleurs, il ne s'agissait plus ici de déterminer la valeur absolue de la chaleur spécifique de l'air, mais bien de s'assurer si elle subit des variations sensibles avec la densité que l'on donne au gaz, et nos expériences suffisent parfaitement pour décider cette question.

Deuxième série d'expériences sur l'air atmosphérique.

Le procédé suivi dans notre première série d'expériences ne permettait pas de donner, au gaz qui traverse l'appareil calorimétrique, une densité plus considérable que celle qui correspond à une pression de 4 atmosphères, parce que cette pression devait être notablement inférieure à celle qui reste dans le réservoir après l'écoulement. Il était cependant important d'augmenter la densité du gaz autant que

possible, afin de rendre sensible une différence qui n'aurait pu se manifester avec évidence pour des pressions moindres. A cet effet, j'ai modifié l'appareil qui m'a servi pour la première série. J'ai fait communiquer le serpentin du bain d'huile directement avec le réservoir à air comprimé, en supprimant la vis régulatrice et le manomètre qui se trouvaient interposés dans les précédentes expériences; et j'ai adapté la vis micrométrique à la suite du serpentin du calorimètre, comme le montre la fig. 2, pl. III. A la tubulure *a* de cette vis j'ai mastiqué un tube *ab* terminé par un robinet R', et j'ai annexé le petit manomètre MN sur le tube *ab*.

Le récipient étant rempli d'air comprimé et la vis V descendue jusqu'à refus, si l'on ouvre le robinet R' et qu'on soulève doucement la vis V, on peut faire écouler l'air du réservoir de telle sorte que le gaz ait toujours dans les serpentins du bain d'huile et du calorimètre sensiblement la même pression que dans le grand réservoir, la détente de l'air se faisant seulement au sortir de l'orifice capillaire déterminé par le cône inférieur de la vis; et, pour une ouverture donnée du robinet R', le manomètre MN indiquera un excès de pression de l'air s'écoulant par le tube *ab*, qu'il suffira de rendre constant pour obtenir un écoulement parfaitement uniforme. Si donc, dès le commencement de l'expérience, on tourne le robinet R' dans une position convenable, et si l'on fait manœuvrer la vis régulatrice de manière à maintenir un certain soulèvement, préalablement déterminé, du manomètre MN, on obtiendra un écoulement régulier du gaz à travers l'appareil; en ce sens, qu'il en passera des poids égaux dans des temps égaux. Le gaz aura dans les serpentins du bain d'huile et du calorimètre la même force élastique

que dans le réservoir ; mais celle-ci variera continuellement depuis la pression initiale qu'on aura observée dans le réservoir avant le commencement de l'écoulement jusqu'à la pression finale qu'on y retrouvera après. Ainsi, les premières portions de gaz qui se seront écoulées à travers l'appareil calorimétrique pourront avoir une densité considérable ; mais celle-ci diminuera ensuite pendant l'expérience, suivant une loi facile à assigner, jusqu'à n'être plus que celle que le gaz présente sous la pression finale. Nous admettrons que le gaz a parcouru l'appareil avec une force élastique constante, moyenne entre les pressions initiale et finale que l'on mesure sur le manomètre du réservoir.

Les observations se font d'ailleurs exactement comme dans la première série ; l'appareil calorimétrique est traversé, dans le même temps, par des poids égaux, mais par des volumes inégaux de gaz. L'avantage que l'on a réalisé par ces modifications consiste dans une augmentation notable de la densité moyenne du gaz ; il sera donc plus facile de découvrir les différences qui existeraient dans la capacité calorifique de l'air sous diverses pressions. Le tableau suivant renferme le détail des résultats obtenus :

Pression initiale du gaz dans le réservoir	mm. 8293,01	mm. 6316,15	mm. 8218,14	mm. 6342,44
Pression finale du gaz dans le réservoir	3055,67	1721,76	2230,06	1763,24
Force élastique moyenne du gaz dans l'appareil calorimétrique	5674,34	4018,95	5224,10	4052,84
Poids du gaz écoulé	gr. 263,537	gr. 230,670	gr. 302,930	gr. 231,237
Durée de l'écoulement	15'	13'	17'	13'
Poids du gaz écoulé par minute	gr. 17,57	gr. 17,74	gr. 17,82	gr. 17,78
Excès moyen de température du bain d'huile sur le calorimètre	87°,94	93°,21	85°,22	89°,36
Températures moyennes, pendant les 10' initiales, du calorimètre	10,55	11,09	12,10	10,64
» » » de l'air ambiant	7,48	7,20	5,58	5,75
Températures moyennes, pendant les 10' finales, du calorimètre	20,43	20,26	22,28	19,34
» » » de l'air ambiant	8,37	8,12	6,62	6,50

Coefficients de la formule de correction A	0,0474	0,0509	0,0561	0,0529
» » K	1,253	1,358	1,279	1,299
Élévation de température Δθ du calorimètre, observée	9°,1528	8°,5525	9°,5643	8°,1478
» » corrigée	7,0083	6,4920	7,8846	6,2850
Chaleur spécifique du gaz	0,22467	0,22432	0,22690	0,22597.

Log M = 2,8709421, log du degré = 0,8699940.

Dans ces expériences, la force élastique du gaz a varié depuis $5^m,674 = 7^{at},47$ jusqu'à $4^m,019 = 5^{at},29$; la chaleur spécifique de l'air n'a pas subi de variation sensible. La moyenne que l'on tire des quatre expériences est 0,22546. Cette valeur diffère notablement de celle que nous avons trouvée dans la première série; mais je dois faire remarquer que l'appareil calorimétrique n'était pas resté dans le même état que dans les expériences de la première série. Une rupture qui s'était faite dans la partie du serpentin du bain d'huile, immédiatement à sa sortie de ce bain, avait forcé de démonter l'appareil et de refaire les soudures; de sorte que, dans l'appareil restauré, les circonstances qui influent sur la valeur de K dans la formule de correction n'étaient plus identiques à celles qui existaient pour l'appareil primitif. De plus, dans la première série, le bain d'huile était chauffé à une température supérieure à 200°; tandis que, dans la seconde série, je n'ai pas osé porter la température aussi haut, parce que j'avais peu de confiance dans les soudures de l'appareil restauré. Le bain d'huile a été maintenu à des températures inférieures à 110°.

Au reste, pour lever tous les doutes à cet égard, j'ai cru nécessaire de faire quelques expériences avec le même appareil sur l'air, sous la pression ordinaire de l'atmosphère. Laissant l'appareil calorimétrique dans le même état que

pour les expériences précédentes, j'ai détaché la vis micrométrique et le petit manomètre qui se trouvaient à la suite du calorimètre, et je les ai intercalés entre le réservoir à air comprimé et le serpentin du bain d'huile. L'appareil général a donc pris une disposition identique à celle qu'il avait dans la première série pour les expériences faites sous la pression atmosphérique. Voici les résultats que j'ai obtenus ainsi :

	I.	II.
Poids du gaz qui a traversé l'appareil	223gr,323	223gr,303
Durée de l'écoulement	20'	15'
Poids du gaz écoulé par minute	11gr,16	14gr,88
Excès moyen de température du bain d'huile sur le calorimètre	85°,80	87°,26
Températures moyennes, pendant les 10' initiales, du calorimètre	16,26	9,82
» » » de l'air ambiant	6,03	5,17
Températures moyennes, pendant les 10' finales, du calorimètre	24,12	18,46
» » » de l'air ambiant	6,78	5,85
Coefficients de la formule de correction A	0,0492	0,0514
» » K	1,253	1,268
Élévation de température $\Delta\theta$ du calorimètre, observée	7°,4868	7°,9253
» » corrigée	5,8027	5,9599
Chaleur spécifique du gaz	0,22498	0,22723.

Log M = 2,8709421, log du degré = 0,8699940, pour les expériences I et II.

La moyenne de ces deux expériences donne, pour la chaleur spécifique de l'air sous la pression ordinaire de l'atmosphère, 0,22610, qui diffère à peine de celle que nous avons trouvée par les hautes pressions.

Ainsi, les expériences de cette seconde série nous conduisent à la même conclusion que celles de la première.

Troisième série d'expériences sur l'air atmosphérique.

J'ai cherché, dans cette troisième série, à opérer sur de

l'air plus comprimé, et à éviter que sa densité n'éprouvât de trop grandes variations pendant l'écoulement. J'ai adopté la même disposition que dans la seconde série; mais l'appareil était entièrement différent. J'ai remplacé le réservoir à gaz de 29,79 litres de capacité, qui m'avait servi dans les expériences précédentes, par un autre de capacité beaucoup plus considérable, car il jaugeait 253,23 litres. Ce réservoir, plongé dans le bain qui lui communique une température constante et déterminée, est représenté en W, fig. 7, pl. II; la grande capacité de ce réservoir me permettait de faire passer à travers les appareils calorimétriques des poids considérables de gaz, sans que la force élastique subît une très-grande diminution dans le réservoir. Pour être certain de donner au gaz, avant son entrée dans le calorimètre, la température accusée par le thermomètre du bain d'huile dans lequel est plongé le serpentin qu'il traverse, j'ai remplacé le bain d'huile unique des expériences précédentes par deux bains d'huile renfermant chacun un serpentin, et pouvant recevoir, isolément, des températures très-différentes. Ces bains étaient disposés comme le montre la fig. 7, pl. II. Le second bain d'huile, qui donnait au gaz sa température définitive, était chauffé à 100° environ dans toutes les expériences; tandis que le premier, qui était d'abord parcouru par le gaz, tantôt n'était pas chauffé du tout, tantôt on le maintenait à une température de 200°; ainsi, dans ce dernier cas, le second bain, loin de communiquer au gaz une nouvelle quantité de chaleur, opérait au contraire comme réfrigérant. Or, il est évident que si le passage à travers le second serpentin n'avait pas suffi pour donner au gaz la température uniforme indiquée par le thermomètre qui y est

plongé, on aurait trouvé une différence constante dans les valeurs de la capacité calorifique de l'air, suivant qu'elles étaient données par les expériences où le premier bain n'était pas chauffé, ou par celles où ce premier bain était porté à 200°. Je dirai immédiatement qu'aucune différence de cette nature ne s'est manifestée.

Le calorimètre avait une disposition analogue à celle de l'appareil qui a servi dans les précédentes séries, mais sa capacité était près de trois fois plus grande. Le tube central *ef*, dans lequel le gaz chaud se rend immédiatement, avait reçu également une disposition spéciale dans le but de forcer le gaz à circuler longtemps au contact de ses parois. On avait fixé à l'intérieur une spirale formée par une lame de laiton mince, soudée en trois ou quatre points sur un tube central *cd*. La fig. 3, pl. III, qui représente une section verticale, agrandie, de ce tube, donne une idée de cette disposition.

La manière de conduire l'expérience était d'ailleurs la même que pour la deuxième série. Mon but étant seulement de déterminer le rapport de la capacité calorifique de l'air atmosphérique sous forte pression, à celle de ce même air sous la pression ordinaire de l'atmosphère, je n'ai pas eu besoin de déterminer la valeur calorifique du calorimètre, qui est constante dans toutes les expériences.

Soient M la valeur calorifique du calorimètre,
P le poids du gaz qui a parcouru l'appareil,
τ l'excès moyen de température du gaz entrant sur le calorimètre,
$\Delta\theta$ l'élévation de température subie par le calorimètre après correction pour les causes perturbatrices,
c la chaleur spécifique du gaz ;

On a $$Pc\tau = M\Delta\theta;\quad \text{d'où}\quad c = M\frac{\Delta\theta}{P\tau}.$$

Il est clair que si toutes les expériences faites sur l'air, pris avec des densités très-différentes, donnent la même valeur pour le rapport $\frac{\Delta\theta}{p\tau}$, on en conclura que la capacité calorifique de l'air atmosphérique est indépendante de sa densité. Je me suis donc borné à calculer ce rapport pour chaque expérience ; on en trouvera la valeur dans le tableau suivant, qui renferme l'ensemble des expériences faites de cette manière.

Le poids de l'air qui remplit le réservoir sous la pression h, à la température de 0°, a été calculé à l'aide de la formule

$$\pi = Ah + Bh^2 + Ch^3,$$

que des expériences directes (page 70) ont donné pour l'air qui remplit le petit réservoir ; mais on multipliait le poids ainsi calculé par le rapport 8,50101 de la capacité du grand réservoir à celle du petit.

PRESSION INITIALE DU GAZ dans le réservoir.	PRESSION FINALE dans le réservoir.	PRESSION MOYENNE sous laquelle le gaz a traversé l'appareil calorimétrique.	POIDS DU GAZ ÉCOULÉ.	DURÉE DE L'ÉCOULEMENT.	POIDS DU GAZ écoulé par minute.	TEMPÉRATURE MOYENNE du bain d'huile pendant l'écoulement.	du calorimètre pendant l'écoulement.	du calorimètre pendant les 10 minutes init.	de l'air ambiant.	du calorimètre pendant les 10 minutes finales.	de l'air ambiant.	COEFFICIENTS de la formule de correction A	K	ÉLÉVATION de température du calorimètre observée.	corrigée.	VALEUR DU RAPPORT $\frac{\Delta\theta}{p.\tau}$
mm 5661,38	mm 4736,00	mm 760,0	gr. 379,02	10	gr. 37,90	° 101,40	° 21,31	° 19,26	° 17,86	° 23,85	° 18,24	D 0,0606	D 1,190	° 4,0635	° 3,37593	11121
4732 70	3732 95	760 0	408 83	10	40 88	101 39	19 01	16 67	18 81	21 81	18 91	0 0496	1 164	4 5385	3 72368	11056
3729 57	2865 73	760 0	352 609	10	35 26	101 39	18 79	16 68	19 03	21 36	19 16	0 0615	1 155	4 0659	3 24986	11158
2838 74	2157 60	2498 17	279 24	9	36 63	100 55	23 98	22 54	16 47	25 75	17 17	0 0677	1 211	2 8595	2 3545	11009
3696 79	2838 74	3267 76	352 22	11	32 01	99 831	19 741	17 81	15 27	21 96	16 06	0 0699	1 212	3 7754	3 1082	11021
6388 64	5586 61	5987 63	329 72	10	32 97	101 22	22 62	20 82	15 36	24 72	15 62	0 0563	1 272	3 4732	2 8583	11029
6536 23	5770 30	6153 26	313 86	10	31 38	101 40	23 39	21 63	18 18	25 56	18 40	0 0652	1 290	3 4099	2 7431	11204
7225 32	6388 64	6806 98	344 35	10	34 43	101 53	18 17	16 13	14 87	20 47	15 33	0 0464	1 238	3 9528	3 1649	11026
7442 53	6536 23	6989 38	372 00	10	37 20	101 21	18 98	16 71	17 68	21 63	18 18	0 0509	1 241	4 2950	3 4593	11308
7321 97	6880 17	7101 07	266 14	10	26 61	100 21	19 12	17 62	17 38	21 34	17 55	0 0451	1 151	3 1591	2 3934	11090
8987 70	8110 70	8549 20	365 27	10	36 53	101 52	22 88	20 79	14 60	25 17	14 97	0 0653	1 366	3 7837	3 1984	11135
9632 36	8851 42	9241 89	325 56	10	32 56	101 52	16 90	14 95	14 78	19 52	15 21	0 0681	1 306	3 9140	3 0977	11244
9873 70	8987 70	9430 70	369 74	10	36 97	101 52	17 50	15 28	13 70	20 15	14 32	0 0553	1 312	4 2805	3 5007	11268
							Log. du degré.	1,3166731								

Dans ces expériences, la force élastique de l'air, et par suite sa densité, ont varié de $1^{at.}$ à $12^{at.},4$; tandis que les capacités calorifiques n'ont varié que dans le rapport de 11009 à 11308. De plus, ces variations sont irrégulières, et ne présentent aucun rapport assignable avec la pression; elles proviennent évidemment des erreurs inévitables dans des expériences si difficiles.

L'ensemble de ces recherches conduit à cette loi : *La chaleur spécifique de l'air atmosphérique ne dépend que de son poids, et ne varie pas sensiblement avec sa densité.* Néanmoins il est possible que cette loi ne soit pas rigoureusement exacte, et qu'il existe une petite variation de l'ordre des anomalies que l'on observe dans la compressibilité de l'air, ou dans son coefficient de dilatation, entre les mêmes limites de pression. Mais une variation aussi faible pourrait difficilement être mise en évidence par nos expériences.

Expériences sur le gaz hydrogène.

Les expériences pour déterminer la capacité calorifique du gaz hydrogène sous différentes pressions m'ont présenté de très-grands embarras, soit par suite de circonstances fortuites, soit à cause de la difficulté extrême que l'on rencontre à maintenir ce gaz sous de fortes pressions dans des espaces clos. J'ai été forcé, à plusieurs reprises, d'interrompre les expériences et de faire réparer les serpentins, dans lesquels des fuites s'étaient déclarées. La facilité avec laquelle l'hydrogène passe par les plus petits orifices est telle, qu'il m'est arrivé souvent qu'un appareil qui ne montrait aucune fuite quand il était chargé d'air atmosphérique à 12 ou 15 at-

mosphères, en manifestait un grand nombre quand j'y introduisais du gaz hydrogène sous une pression beaucoup moindre. Or, pour chacune de ces réparations il fallait démonter complétement l'appareil; et comme on ne le rétablissait jamais exactement dans ses conditions antérieures, les résultats présentent des différences constantes qui pourraient embarrasser si on mêlait toutes les expériences ensemble. Dans le tableau suivant, qui renferme les éléments de mes recherches sur la capacité calorifique du gaz hydrogène sous différentes pressions, j'ai eu soin de réunir dans un même groupe les expériences qui ont été faites consécutivement, l'appareil étant resté identique.

	1er GROUPE.		2e GROUPE.		3e GROUPE.		
	mm.	mm.	mm.	mm.	mm.	mm.	mm.
P	6924,0	3574,96	8516,96	4624,62	6000,20	9063,86	5069,02
P'	3712,87	765,38	4242,60	759,17	1510,13	5065,43	990,75
P''	5318,43	760,0	6379,78	756,0	3755,16	7064,63	750,0
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
π	10,2604	9,3239	14,294	12,985	15,294	13,619	13,973
τ	16′	9′	20′	15′	10′	11′	11′
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
p	0,64	1,036	0,714	0,865	1,529	1,238	1,270
T	207°,52	205°,60	206°,96	208°,74	208°,96	210°,15	212°,26
t'	26,75	24,53	26,36	26,99	25,03	23,98	25,64
θ	18,15	19,05	17,40	17,90	16,32	15,73	13,60
t	13,33	13,70	12,95	13,25	9,45	8,92	8,88
θ'	33,90	30,84	35,32	34,93	33,03	31,80	30,42
t'	14,08	14,05	13,85	13,65	10,10	9,85	9,65
	D	D	D	D	D	D	D
A	0,0645	0,0586	0,0540	0,0554	0,0477	0,0634	0,0592
K	2,819	2,693	2,660	2,717	2,668	2,932	2,899
$\Delta\theta$	12°,788	10°,4209	16°,646	14°,677	15°,291	14°,771	15°,419
$\Delta'\theta$	7,9727	7,2320	10,846	9,9119	12,0422	10,7430	11,3692
C	3,1935	3,1799	3,1213	3,1280	3,1803	3,1478	3,1820

Log M = 2,8709421, log du degré = 0,8699940.

En comparant entre elles les expériences d'un même

groupe, on ne reconnaît pas que la capacité calorifique de l'hydrogène ait changé avec sa densité, bien que la force élastique du gaz ait varié de 1 à 9 atmosphères. Les variations irrégulières que l'on remarque sont très-petites, et doivent être attribuées aux erreurs inévitables des expériences.

Expériences sur le gaz acide carbonique.

Les expériences sur le gaz acide carbonique ont été faites comme celles de l'air atmosphérique dans les première et deuxième séries; en voici les résultats :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Pression initiale du gaz dans le réservoir	mm. 4318,72	mm. 8045,42	mm. 5603,62	mm. 8505,40	mm. 4253,27
Pression finale du gaz dans le réservoir	1433,55	5602,88	3366,50	5510,64	1319,59
Pression moy. sous laquelle le gaz a traversé l'appareil calorimétrique	763,5	2454,20	2454,20	7008,02	2786,43
Poids du gaz écoulé	gr. 231,518	gr. 212,558	gr. 185,149	gr. 260,119	gr. 234,432
Durée de l'écoulement	14′	16′	14′	9′	14′
Poids du gaz écoulé par minute	gr. 16,53	gr. 13,28	gr.	gr.	gr.
Excès moyen de température du bain sur le calorimètre	182°,63	182°,38	186°,79	187°,14	182°,22
Températures moyennes, pendant les 10′ initiales, du calorimètre	16,43	17,53	17,75	9,50	13,30
» » » de l'air ambiant	4,85	4,07	4,87	4,90	5,75
Températures moyennes, pendant les 10 finales, du calorimètre	33,64	33,92	33,25	28,53	31,00
» » » de l'air ambiant	6,25	5,02	5,57	4,85	6,62
Coefficients de la formule de correction A	» 0,0596	» 0,0578	» 0,0583	» 0,0534	» 0,0612
» » K	2,882	2,892	3,038	2,906	2,862
Élévation de température $\Delta\theta$ du calorimètre, observée	15°,891	15°,001	14°,110	17°,631	16°,4375
» » corrigée	11,9567	10,7827	9,6552	13,9637	12,0425
Chaleur spécifique du gaz	0,215904	0,21236	0,21315	0,21901	0,21523.

Log M = 2,8828068, log du degré = 0,8699940.

Dans les expériences I, II, III, le gaz conservait une force élastique constante pendant son écoulement dans le calorimètre, comme dans celles de la première série faites sur l'air.

Dans les expériences IV, V la force élastique était au contraire variable, et toujours égale à celle qui existait dans le réservoir; elle diminuait donc continuellement depuis la pression initiale jusqu'à la pression finale du réservoir. Nous avons admis que tout le gaz traversait le calorimètre avec une force élastique moyenne entre celles que nous venons d'indiquer.

Les résultats donnés par ces expériences ne sont pas très-concordants, mais on n'observe pas de variation qui puisse être attribuée, avec certitude, à la pression. Néanmoins il est peu probable que le gaz acide carbonique, qui s'éloigne si notablement de la loi de Mariotte, se comporte dans cette circonstance exactement comme l'air et l'hydrogène. Mais pour mettre en évidence une variation de cette nature, il faudrait opérer, non à de hautes températures où la compressibilité du gaz est beaucoup plus régulière (t. XXI, page 149), mais à des températures inférieures à 0°.

Les méthodes que j'ai appliquées à la détermination des capacités calorifiques de l'air atmosphérique, de l'hydrogène et de l'acide carbonique sous diverses pressions, exigent, toutes, de grandes masses de gaz ne pouvant servir que pour une seule expérience; par suite elles s'appliquent difficilement, avec les ressources ordinaires de nos laboratoires, aux gaz dont la préparation à l'état de pureté présente des difficultés pratiques. En déterminant la circulation du gaz à travers les appareils calorimétriques à l'aide d'une pompe à double effet, comme Haycraft l'a fait le premier (*Annales de chimie et de physique*, 2e série, t. XXVI, p. 298) et comme MM. Favre et Silbermann l'ont proposé dernièrement (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XXXVI, p. 44), on

évite cette difficulté; mais il en surgit d'autres que j'ai eu beaucoup de peine à faire disparaître. J'espère néanmoins qu'à l'aide d'une disposition spéciale à laquelle mes tâtonnements m'ont conduit, je parviendrai à utiliser ce procédé pour quelques-uns des gaz sur lesquels je n'ai pas expérimenté jusqu'ici.

TROISIÈME PARTIE.

Détermination expérimentale de quelques éléments physiques qui ont été utilisés dans le calcul de la chaleur spécifique des gaz et des vapeurs.

SUR LA COMPRESSIBILITÉ DES GAZ.

J'ai donné dans le tome XXI, page 329, les recherches que j'ai faites pour déterminer, avec une grande précision, les lois de la compressibilité de l'air atmosphérique, du gaz hydrogène et du gaz acide carbonique jusqu'à une pression de 30 atmosphères. J'en ai déduit des formules qui permettent de calculer le poids de chacun de ces gaz occupant un volume déterminé, à une température et sous une pression connues. Il était à désirer que cette recherche fût étendue aux autres gaz. Malheureusement, il m'eût fallu beaucoup de temps pour rétablir l'appareil qui avait servi dans mes premières expériences; et comme dans l'application spéciale que j'avais à faire de ces lois de compressibilité je n'avais à considérer que des pressions assez faibles, je me suis contenté d'établir un appareil qui me permît de mesurer, avec une exactitude très-satisfaisante, la compressibilité des gaz jusqu'à 8 atmosphères environ.

Le but principal que je me proposais dans ces recherches était, en effet, de me procurer les éléments nécessaires pour calculer le poids du gaz qui avait agi dans chacune des expériences instituées pour déterminer sa chaleur spécifique. Ce poids est déterminé, d'un côté, par le volume constant V que le gaz occupe dans un vase sensiblement inextensible et maintenu à une température connue; et, de l'autre, par les forces élastiques qu'il présente dans ce réservoir avant et après l'écoulement gazeux.

Soit P le poids d'un gaz qui remplit le réservoir à 0^0 et sous la pression de $0^m,760$, pour déterminer le poids p du même gaz qui serait contenu dans ce réservoir à la même température, mais sous la pression h, il faut connaître le rapport $\frac{d}{D}$ des densités du gaz sous les pressions h et $0^m,760$. Si le gaz suivait rigoureusement la loi de Mariotte, on aurait $\frac{d}{D} = \frac{h}{0,760}$; mais comme tous les gaz s'en écartent plus ou moins, on posera :

$$\frac{d}{D} = \frac{h}{0,760}\left[1 + A(h - 0,760) + B(h - 0,760)^2\right],$$

les coefficients A et B devant être déterminés par des expériences spéciales.

Mais si l'on désigne par v et V les volumes que présente une même masse de gaz lorsqu'elle a pour densités d et D, on a $\frac{V}{v} = \frac{d}{D}$. Si donc l'on connaissait les volumes V et v qu'une même masse de gaz occupe quand elle se trouve successivement sous les pressions $0^m,760$ et h, on aurait en même temps le rapport des densités que présenterait le gaz si, occupant un volume constant, il faisait équilibre, sous la

même température, aux pressions h et $0^m,760$. Or, le premier rapport $\frac{V}{v}$ peut être déterminé facilement par des expériences directes. Il suffit, en effet, de mesurer les volumes v qu'occupe une même masse de gaz quand on l'amène, successivement, de la pression $0^m,760$ où elle occupe le volume V, sous les pressions h, sans que sa température éprouve de variation.

Je me suis servi, à cet effet, d'un manomètre (fig. 4, pl. III) composé de deux tubes de verre AB et CD. Le tube AB, de 2 mètres de longueur, est destiné à contenir le gaz dont on étudie la compressibilité; il est terminé, à sa partie supérieure, par un tube capillaire, muni d'un ajutage en acier r fermé par un robinet. Sur cet ajutage s'adapte, hermétiquement, un second ajutage complétement semblable, terminé par un tube de plomb, à l'aide duquel on peut faire le vide dans le tube AB, et y faire passer le nouveau gaz dont on veut étudier la compressibilité. Le moyen de jonction des deux ajutages est semblable à celui que j'ai employé fréquemment dans des cas analogues, et que j'ai décrit t. XXI, page 346. L'extrémité inférieure du tube AB est mastiquée dans une pièce en fonte M, munie d'un robinet à trois voies R. Un manchon de verre que l'on remplit d'eau enveloppe le tube AB sur toute sa hauteur; on peut ainsi maintenir le gaz à une température rigoureusement constante et bien déterminée pendant toute la durée des expériences. L'eau du manchon est d'ailleurs constamment agitée, afin de maintenir la température uniforme dans toute la hauteur. Le deuxième tube CD est mastiqué dans la seconde tubulure C de la pièce M; c'est dans ce tube que l'on mesure la colonne de mercure qui fait équilibre à la

force élastique du gaz contenu dans le tube AB. Le tube CD est formé par deux tubes réunis par un ajutage, il a environ 7 mètres de hauteur. Ce tube est maintenu suivant une direction rigoureusement verticale le long d'une planche, et il porte une division en millimètres, dont on a vérifié l'exactitude à l'aide du cathétomètre.

Le tube AB est également divisé, mais ses divisions ont seulement pour but de donner une série de repères fixes, auxquels on ramène les volumes des gaz dans toutes les expériences.

La manière d'opérer est d'ailleurs très-simple. Le tube AB étant complétement rempli de gaz jusqu'au-dessus du robinet *r*, on met l'ajutage *r'* en communication avec l'appareil chimique qui dégage le gaz sur lequel on veut opérer, et l'on fait couler le mercure par le robinet R. Quand le tube AB est rempli de gaz, on reverse de nouveau du mercure par la longue branche CD du manomètre, afin d'expulser le gaz qui pourrait encore contenir un peu d'air, et on remplit le tube AB une seconde fois; le gaz peut alors être considéré comme parfaitement pur. On amène le niveau du mercure dans la branche AB en coïncidence parfaite avec l'un des repères choisis sur ce tube, et qui doit être tel que la force élastique du gaz diffère peu de $0^{m},760$. On mesure exactement cette force élastique; puis, en versant du mercure dans la branche CD et à l'aide du robinet inférieur R, on amène, successivement, le niveau du mercure dans la branche AB en coïncidence avec les divers repères marqués sur ce tube, en ayant soin de maintenir l'eau du manchon à une température rigoureusement constante; on note les forces élastiques correspondantes. Il est clair que si l'on connaissait les volumes qu'oc-

cupe le gaz quand il correspond à ces divers repères, on aurait tous les éléments que l'on cherche.

Or ces volumes peuvent se déterminer facilement sur l'appareil, au moyen du robinet inférieur R. A cet effet, on remplit complétement le tube AB de mercure, jusqu'à ce que ce liquide se déverse par l'ajutage supérieur *r*; puis on tourne le robinet R de manière qu'il n'existe plus de communication entre les deux branches du manomètre. On enlève la clef du robinet *r*, afin que le volume du mercure se trouve limité exactement comme celui du gaz dans les expériences de compressibilité. On fait alors couler, lentement, ce mercure par le robinet R, de manière à faire coïncider le niveau du mercure à chacun des repères du tube AB; on recueille ce mercure dans un même flacon, que l'on porte sur la balance après chaque écoulement. Les volumes que le gaz occupera successivement, dans les divers états de compression par lesquels on le fera passer, seront exprimés par les poids du mercure sorti depuis l'origine jusqu'au moment de l'affleurement du niveau mercuriel au repère que l'on considère.

On peut également déterminer ces volumes par une série d'expériences sur l'air atmosphérique, d'après les forces élastiques que présente une même masse d'air quand on limite son volume successivement aux divers repères. Si l'on admettait que les volumes doivent être en raison inverse des forces élastiques, les volumes seraient en erreur de l'écart que l'air atmosphérique présente par rapport à la loi de Mariotte. Mais on obtiendra une exactitude parfaite en remplaçant la loi de Mariotte par la loi empirique que j'ai donnée (t. XXI, page 421).

C'est à l'aide de ces deux procédés, et en prenant la moyenne d'un grand nombre de déterminations, que j'ai obtenu les volumes suivants, correspondant aux divers repères. Ces volumes sont ici représentés par les poids du mercure qui les occupait à la même température.

Repères du tube AB.	Volumes correspondants.
200	1914,90
250	1790,84
300	1663,72
350	1539,89
400	1413,27
450	1285,67
500	1156,67
550	1025,35
600	895,26
650	759,89
700	622,78
740	511,16
760	455,43
780	400,05
800	344,54
820	288,68
830	260,88.

Air atmosphérique.

Pour constater le degré de précision que ce procédé comporte, j'ai fait plusieurs séries d'expériences sur l'air atmosphérique, dont la compressibilité a été déterminée avec beaucoup de précision dans mes premières recherches. Je ne donnerai que les résultats obtenus dans une seule de ces séries :

Repères du tube.	Volumes du gaz. V.	Forces élastiques du gaz. P.	Produits. PV.
		mm.	
200	1914,90	776,79	148747
250	1790,84	830,55	148738
300	1663,72	893,93	148725
350	1539,89	965,73	148712
400	1413,27	1052,18	148701
450	1285,67	1156,36	148690
500	1156,67	1285,27	148663
550	1025,35	1449,62	148637
600	895,26	1659,89	148603
650	759,89	1954,96	148555
700	622,78	2384,27	148488
740	511,16	2903,37	148409
760	455,43	3257,33	148348
780	400,05	3706,63	148284
800	344,54	4300,55	148172
820	288,68	5129,55	148080
830	260,88	5670,82	147940.

Dans chacune de ces séries d'observations, après avoir comprimé le gaz dans un espace de plus en plus petit, on avait soin de le ramener à son volume initial, afin de constater qu'il n'y avait pas eu perte de gaz pendant l'expérience. Ainsi, dans la série qui nous occupe, le gaz, ramené au repère 700, a montré une force élastique de 2384,3, qui est identique avec celle qu'on avait observée précédemment. Ramené au repère 200, la force élastique a été de 776,73, qui diffère, à peine, de celle qu'on a notée dans la première observation.

30.

Si l'air atmosphérique suivait rigoureusement la loi de Mariotte, le produit PV inscrit dans la dernière colonne devrait rester constant. Or on remarque que ce produit diminue régulièrement avec le volume; la diminution est d'ailleurs à peu près égale à celle que j'ai trouvée dans mes anciennes expériences.

Acide carbonique.

Repères du tube.	Volumes du gaz. V.	Forces élastiques du gaz. P.	Produits. PV.
		mm.	
200	1914,90	774,03	148219
400	1413,27	1045,29	147728
500	1156,67	1275,19	147498
600	895,26	1642,45	147042
650	759,89	1930,86	146724
700	622,78	2346,43	146132
740	511,16	2846,85	145519
760	455,43	3185,21	145064
780	400,05	3614,44	144596
800	344,54	4175,64	143867
820	288,68	4946,56	142797
830	260,88	5449,66	142171.

Le produit PV diminue ici rapidement avec la pression, ce qui tient à ce que le gaz acide carbonique s'éloigne beaucoup plus de la loi de Mariotte que l'air atmosphérique. La loi de compressibilité que l'on déduit de ces expériences ne diffère pas sensiblement de celle que j'ai trouvée dans mes précédentes recherches qui ont eu lieu entre des limites beaucoup plus étendues, t. XXI, page 425.

Oxygène.

Température du gaz 9°,24.

Repères du tube.	Volumes du gaz. V.	Forces élastiques du gaz. P. mm.	Produits. PV.
200	1914,90	766,47	146771
400	1413,27	1037,52	146629
700	622,78	2350,32	146373
400	1413,27	1037,48	146624
700	622,78	2350,03	146355
820	288,68	5048,22	145732
700	622,78	2351,00	146416
820	288,68	5048,95	145753
400	1413,27	1037,70	146655.

Dans cette expérience on a passé, à plusieurs reprises, du repère 400 aux repères 700 et 820 qui devaient servir au calcul des constantes de la formule, afin de constater si le mercure ne se combine pas avec une petite quantité d'oxygène, lorsqu'il est en présence de ce gaz fortement comprimé.

En comparant les produits PV correspondant aux repères 200, 400, 700 et 820, on voit que le gaz oxygène s'écarte encore un peu plus de la loi de Mariotte que l'air atmosphérique; mais la différence est faible.

La formule que l'on obtient à l'aide des moyennes pour les repères 200, 700 et 820, est la suivante :

$$\frac{V}{v} = \frac{h}{0,760}\left[1 + A(h - 0,760) + B(h - 0,760)^2\right],$$

dans laquelle

$$\log A = \bar{3},2699060,$$
$$\log B = \bar{5},6646643.$$

A est positif, mais B est négatif. La formule qui donne le poids en grammes du gaz oxygène remplissant notre réservoir à 0°, et sous la pression h exprimée en mètres de mercure, est

$$\pi = 1,10563 \,.\, \frac{\Omega}{0,760} h\left[1 + A(h - 0,760) - B(h - 0,760)^2\right],$$

dans laquelle 1,10563 représente la *densité réelle* du gaz oxygène à 0° et sous la pression $0^m,760$, telle que je l'ai trouvée par l'expérience (t. XXI, page 145). Ω représente le poids d'air atmosphérique à 0° qui remplit le réservoir sous une pression de 1^m de mercure; on a d'ailleurs

$$\log \frac{\Omega}{0,760} = 1,7049054.$$

Oxyde de carbone.

Repères du tube.	Volumes du gaz. V.	Forces élastiques du gaz. P. mm.	Produits. PV.
200	1914,90	782,21	149785
400	1413,27	1057,94	149515
550	1025,35	1454,11	149097
650	759,89	1959,25	148881
700	622,78	2386,48	148625
740	511,16	2903,60	148420
760	455,43	3257,29	148347
780	400,05	3706,54	148280
800	344,54	4301,38	148199
820	288,68	5122,64	147880
830	260,88	5668,04	147868.

On voit que le gaz oxyde de carbone ne s'éloigne guère plus de la loi de Mariotte que l'air atmosphérique.

J'ai calculé la formule d'interpolation en prenant pour

données les observations correspondant aux repères 200, 700 et 820; on a trouvé ainsi :

$$\log A = \bar{3},7805656$$
$$\log B = \bar{4},8489327.$$

A est positif, mais B est négatif; de sorte que la formule est :

$$\frac{V}{v} = \frac{h}{0,760}\left[1 + A(h - 0,760) - B(h - 0,760)^2\right];$$

on a d'ailleurs

$$\log(V.0,760) = 6,1755324.$$

La formule qui donne le poids du gaz oxyde de carbone qui remplit notre réservoir, à 0° et sous la pression h exprimée en mètres de mercure, est

$$\pi = \frac{\Omega}{0,760} \cdot 0,9673 \cdot h\left[1 + A(h - 0,760) - B(h - 0,760)^2\right],$$

0,9673 représentant la *densité théorique* du gaz oxyde de carbone, laquelle ne doit pas différer sensiblement de sa densité réelle.

Protoxyde d'azote.

Repères du tube.	Volumes du gaz. V.	Forces élastiques du gaz. P.	Produits. PV.
		mm	
200	1914,90	781,11	149575
400	1413,27	1057,51	149455
500	1156,67	1290,06	149217
600	895,26	1661,28	148728
650	759,89	1952,77	148389
700	622,78	2373,85	147838
740	511,16	2878,53	147139
760	455,43	3219,51	146626
780	400,05	3660,68	146446
800	344,54	4223,30	145509
820	288,68	5001,11	144372
830	260,88	5506,14	143644.

On en déduit $\log V . 760 = 6,1748845.$

On voit que le gaz protoxyde d'azote s'éloigne de la loi de Mariotte autant que le gaz acide carbonique.

J'ai calculé à l'aide de ces observations les constantes de la formule

$$\frac{V}{v} = \frac{h}{0,760}\left[1 + A(h - 0,760) + B(h - 0,760)^2\right],$$

h représentant la force élastique du gaz exprimée en mètres de mercure; j'ai pris pour données les observations qui correspondent aux repères 200, 700 et 820. J'ai trouvé ainsi

$$\log A = \bar{3},8146743$$
$$\log B = \bar{4},6670487.$$

A et B sont tous deux positifs.

La formule qui donne le poids de protoxyde d'azote qui remplit, à 0° et sous la pression h, le réservoir servant aux expériences sur la chaleur spécifique des gaz est alors

$$\pi = 1,5241 \cdot \frac{\Omega}{0,760} \cdot h\left[1 + A(h - 0,760) + B(h - 0,760)^2\right].$$

1,5241 est la *densité théorique* du protoxyde d'azote à 0° et sous la pression de $0^m,760$; il est probable que ce gaz possède réellement une densité plus considérable, mais jusqu'à présent je ne l'ai pas déterminée directement. Le poids de gaz donné par cette formule serait alors trop faible dans le rapport de la densité réelle à la densité théorique.

Deutoxyde d'azote.

Température du gaz 9°,3.

Repères du tube.	Volumes du gaz. V.	Forces élastiques du gaz. P. mm.	Produits. PV.
200	1914,90	768,14	147091
400	1413,27	1039,49	146908
600	895,26	1639,49	146777
700	622,78	2353,01	146540
740	511,16	2865,56	146476
780	400,05	3659,48	146397
800	344,54	4245,84	146286
820	288,68	5060,25	146079
830	260,88	5595,20	145967
800	344,54	4244,95	146255
400	1413,27	1039,58	146921.

Le deutoxyde d'azote présente, par rapport à la loi de Mariotte, un écart semblable à celui du gaz oxygène, c'est-à-dire qu'il s'en éloigne un peu plus que l'air atmosphérique.

La formule a été calculée avec les observations faites aux repères 200, 700 et 820; on a obtenu ainsi :

$$\log A = \bar{3},4465181$$
$$\log B = \bar{4},4395015.$$

A est positif, mais B est négatif; de sorte que la formule est

$$\frac{V}{v} = \frac{h}{0,760}\left[1 + A(h - 0,760) - B(h - 0,760)^2\right],$$

et celle qui donne le poids de deutoxyde d'azote qui remplit notre réservoir à 0°, et sous une pression h exprimée en mètres de mercure, est alors

$$\pi = \frac{\Omega}{0,760} \cdot 1,0384\left[1 + A(h - 0,761) - B(h - 0,760)^2\right],$$

1,0384 étant la *densité théorique* du gaz deutoxyde d'azote.

Hydrogène protocarboné.

Température du gaz 10°,10.

Repères du tube.	Volumes du gaz. V.	Forces élastiques du gaz. P. mm.	Produits. PV.
200	1914,90	739,07	141524
400	1413,27	999,33	141239
600	895,26	1571,80	140717
650	759,89	1849,42	140534
700	622,78	2252,13	140257
740	511,16	2739,24	140019
780	400,05	3495,38	139833
800	344,54	4050,76	139565
820	288,68	4824,15	139264
830	260,88	5335,48	139193.

Le gaz hydrogène protocarboné s'écarte beaucoup plus de la loi de Mariotte que l'air atmosphérique, mais moins que l'acide carbonique et que le protoxyde d'azote. Comme ce gaz n'est pas toujours identique, j'ai jugé convenable de faire une seconde expérience sur le produit d'une autre opération. Celle-ci a donné :

200	1914,90	754,19	144419
400	1413,27	1020,48	144221
600	895,26	1607,67	143928
740	511,16	2803,99	143328
800	344,54	4147,81	142908
830	260,88	5468,85	142671.

Le gaz de la seconde préparation s'écarte moins de la loi de Mariotte que celui de la première; car le rapport des produits PV correspondant aux repères 200 et 830 est

pour le gaz de la première série..... 1,01675
pour celui de la seconde.......... 1,01226.

Les constantes A et B de la formule d'interpolation, calculées en prenant pour base les observations faites aux repères 200, 700 et 820, sont :

pour le premier gaz.... $\log A = \bar{3},8599698$, $\log B = \bar{4},9028501$,
pour le second gaz.... $\log A = \bar{3},6613392$, $\log B = \bar{4},6242151$.

A est positif, mais B est négatif.

La formule qui donne le poids de l'hydrogène protocarboné qui remplit notre réservoir à 0°, et sous une pression h exprimée en mètres de mercure, est alors

$$\pi = \frac{\Omega}{0,760} \cdot 0,5527 \cdot [1 + A(h - 0,760) - B(h - 0,760)^2,$$

0,5527 étant la *densité théorique* de l'hydrogène protocarboné.

Hydrogène bicarboné.

Je n'ai pas déterminé la compressibilité de ce gaz, parce que les procédés employés pour sa préparation ne le donnent pas avec une composition constante.

Les expériences qui précèdent ont été faites spécialement pour obtenir les éléments nécessaires au calcul exact du poids du gaz qui remplit le réservoir, dans mes recherches sur la chaleur spécifique, avant le commencement et après la fin de l'écoulement, afin de pouvoir en déduire le poids du gaz qui a traversé les appareils calorimétriques. Il était donc nécessaire de pousser la compression du gaz au delà de la plus haute pression qu'il ait acquise dans notre réservoir. Mais, avant de me livrer à cette recherche spéciale, j'avais fait une série d'expériences sur un plus grand nombre

de fluides élastiques, mais entre des limites restreintes de pression, de 1 à 2 atmosphères. Le but de ces recherches était de reconnaître quels étaient les gaz qui s'écartaient le plus de la loi de Mariotte, et d'évaluer cet écart pour chacun d'eux. Je vais rapporter ici ces expériences; elles présentent de l'intérêt, comme s'appliquant à plusieurs gaz dont la compressibilité n'a pas été déterminée jusqu'ici avec précision, et parce qu'elles prouvent qu'en opérant avec soin, on peut constater les anomalies de compressibilité des fluides élastiques même les plus permanents, dès les plus faibles variations de volume.

Je me suis servi pour ces expériences de l'appareil manométrique qui fait partie de l'eudiomètre destiné à l'analyse des mélanges gazeux, et que nous avons décrit, M. Reiset et moi (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XXVI, p. 333). Je vais en rappeler la description, parce que j'ai fait souvent usage de cet appareil dans d'autres recherches que l'on trouvera dans un des mémoires suivants. L'instrument est représenté planche III, fig. 5 et 6.

Les deux tubes en verre *ab*, *cd* sont mastiqués dans les tubulures *b* et *c* d'une pièce de fonte NN' munie d'un robinet à trois voies R, dont la figure 7 représente une coupe verticale, et qui permet d'établir, à volonté, la communication entre les deux tubes *ab*, *cd*, ou faire communiquer seulement avec l'extérieur l'un ou l'autre de ces tubes. Le tube *ab* se termine, à son extrémité supérieure, par un tube capillaire recourbé *ahr*.

L'ensemble des deux tubes et de la pièce en fonte forme un appareil manométrique renfermé dans un manchon de verre MM'NN' rempli d'eau, que l'on maintient à une tem-

pérature constante pendant toute la durée d'une expérience. La température de cette eau est donnée par le thermomètre T. L'appareil manométrique est fixé à un support en fonte ZZ', muni de vis calantes. Les tubes *ab*, *cd* doivent être parfaitement verticaux : on les met d'abord à peu près dans cette position au moment où on les mastique dans les tubulures, et l'on achève de rendre la verticalité rigoureuse, à l'aide des vis dont le pied du support est muni.

Pour introduire dans le tube *ab* le gaz sur lequel on veut opérer, on se sert du tube *fg*, qui peut être mis à volonté en communication avec le tube *ab*, ou en être séparé. Ce tube, qui fait l'office d'une cloche à gaz, est ouvert par le bas; il est terminé en haut par un tube capillaire recourbé *fer'*. Cette cloche plonge dans une petite cuve à mercure V, en fonte de fer, dont les figures 8 et 9 donnent une idée exacte. La cuve V est fixée sur une tablette *mm'*, que l'on peut faire monter à volonté le long du support vertical ZZ' au moyen de la crémaillère *ii'*, qui engrène avec le pignon denté *o*, mis en mouvement à l'aide de la manivelle I. Le rochet *q* permet d'arrêter la crémaillère, et, par suite, la cuve V dans l'une quelconque de ses positions. Le contrepoids *p*, fixé au rochet, facilite la manœuvre; suivant qu'on le tourne d'un côté ou de l'autre, le rochet engrène ou n'engrène pas avec le pignon.

Les extrémités des tubes capillaires qui terminent le tube *ab* et la cloche *fg* sont mastiquées dans deux petits robinets en acier *r*, *r'*, dont les extrémités rodées s'ajustent exactement l'une sur l'autre. La figure 10 donne une idée exacte de la disposition de ces pièces d'acier. Il est important que ce masticage soit fait avec le plus grand soin,

afin qu'il ne reste pas le moindre vide entre les tubes de verre et les tubulures d'acier ; car il s'arrêterait dans ces vides des volumes variables de gaz, ce qui nuirait à la précision des mesures. Pour ajuster exactement les deux robinets l'un sur l'autre, on enduit l'une des surfaces *ab*, fig. 10, de caoutchouc fondu, et on serre les deux pièces l'une contre l'autre au moyen de la petite pièce en laiton, fig. 11, qui porte une gorge conique à l'aide de laquelle on presse fortement l'un contre l'autre les deux cônes extérieurs des pièces d'acier à robinet. Le serrage est très-énergique sur tout le contour des cônes, parce que les cônes en creux de la presse, fig. 11, ont un angle à la base un peu plus aigu que les cônes en relief des pièces d'acier, fig. 10.

La cloche *fg* est maintenue dans une position verticale invariable, au moyen d'une pince *x*, fig. 6, garnie intérieurement de bouchons, et que l'on ouvre ou ferme très-facilement à l'aide de l'écrou mobile *s*; cet écrou marche sur une vis qui peut tourner horizontalement autour de *x*. La pince est d'ailleurs fixée, une fois pour toutes, dans une position convenable, sur le support ZZ', où elle est maintenue par la vis de pression *w*. Il est ainsi extrêmement facile de mettre la cloche en place, et de la détacher sans s'exposer à casser le tube capillaire *fer'*.

Les tubes *ab* et *fg* sont divisés tous deux en millimètres, la division commençant par en bas.

Pour déterminer la loi de compressibilité d'un gaz dans cet appareil, on commence par dessécher le tube *ab*, après avoir amené le mercure vers le bas de ce tube et mis le robinet R dans la position convenable. Pour cela, on remplit le manchon d'eau tiède, et l'on fait un grand nombre de fois le vide

dans le tube *ab*, en établissant la communication avec la machine pneumatique à l'aide d'un tube qui vient s'adapter à l'extrémité *r*; enfin, on rétablit la communication entre les deux tubes, et l'on verse du mercure sec dans le tube *cd* jusqu'à ce que le mercure commence à s'écouler par le tube capillaire *ahr*. On ferme alors le robinet *r*.

Le gaz sur lequel on veut expérimenter est recueilli dans la cloche *fg* que l'on a préalablement bien desséchée, puis remplie complétement de mercure en aspirant par l'extrémité *r'*. Pour faire passer ce gaz dans l'appareil manométrique, on met la cloche *fg* en communication avec le tube *ab* en joignant les deux tubulures *r* et *r'*; on fait monter la cuve à mercure V afin de comprimer le gaz dans la cloche, et l'on ouvre les robinets *r* et *r'*; enfin, on fait couler le mercure du tube *ab*, jusqu'à ce que le mercure de la cuve, après s'être élevé successivement dans la cloche *fg* et dans le tube capillaire qui la surmonte, commence à passer dans le tube capillaire *ahr* qui termine le tube *ab*. On ferme subitement le robinet *r'* au moment où le mercure affleure exactement à un trait τ marqué sur le tube capillaire *ah*.

Nous avons dit que le tube *ab* était divisé en millimètres comme le tube *cd*. On choisit un certain nombre de ces divisions, par exemple, celles qui sont distantes de 4 en 4 centimètres, comme autant de repères fixes auxquels on limitera le volume du gaz dans chaque expérience particulière. De cette manière, tous les gaz seront amenés, successivement, à occuper les mêmes volumes, et les forces élastiques qu'ils présenteront seront plus rigoureusement comparables.

Les volumes correspondant à ces divers repères ont d'ailleurs été déterminés rigoureusement, à partir de l'origine

constante fixée par le repère τ, au moyen de la pesée du mercure qui les remplit. La disposition du robinet R rend cette opération facile. Voici les valeurs que l'on a trouvées pour ces volumes :

Repères.	Volumes.
72	841,95
68	800,00
64	758,56
60	717,26
56	675,84
52	634,46
48	592,83
44	551,40
40	509,98
36	468,37
32	426,85
30	406,01
28	384,89.

Les tableaux suivants comprennent les résultats de toutes les expériences que j'ai faites sur divers gaz.

Air atmosphérique.

Température du manchon 9°,0.

Repères.	Volumes.	Pressions.	PV.
72	841,95	667,93	56236
68	800,00	702,78	56222
64	758,56	741,13	56219
60	717,26	783,88	56225
56	675,84	831,88	56222
52	634,46	885,88	56205
48	592,83	948,03	56202
44	551,40	1019,13	56195
40	509,98	1101,08	56154
36	468,37	1198,38	56129
32	426,85	1314,88	56126
28	384,89	1457,61	56102.

Pour comparer entre elles les compressibilités des différents gaz, nous choisirons dans chaque tableau les résultats qui se rapportent au cas où le gaz exerce une force élastique d'environ 700^{mm}, et celui où cette force élastique est sensiblement le double. Ainsi, pour l'air atmosphérique, nous prendrons les observations qui ont eu lieu aux repères 68 et 28; nous aurons :

$$\begin{array}{llll} 68 & P = 702{,}78, & PV = 562220, & \\ 28 & P' = 1457{,}61, & P'V' = 561016, & \frac{PV}{P'V'} = 1{,}00215. \end{array}$$

Le rapport $\frac{PV}{P'V'}$ est plus fort ici que dans mes premières expériences, t. XXI, page 375, où il a été trouvé de 1,0014. Ce dernier résultat mérite d'ailleurs plus de confiance.

Gaz oxyde de carbone.

Température du manchon 8°,9.

Repères.	Volumes.	Pressions.	PV.
72	841,95	668,73	56305
68	800,00	703,18	56254
64	758,56	741,71	56263
60	717,26	784,53	56271
56	675,84	832,58	56269
52	634,46	886,98	56275
48	592,83	948,93	56255
44	551,40	1020,13	56249
40	509,98	1102,38	56220
36	468,37	1200,18	56214
32	426,85	1315,83	56165
28	384,89	1457,28	56090.

On prend

$$\begin{array}{llll} 68 & P = 703{,}18, & PV = 56254, & \\ 28 & P' = 1457{,}28, & P'V' = 56090, & \frac{PV}{P'V'} = \frac{56254}{56090} = 1{,}00293. \end{array}$$

Hydrogène protocarboné.

Température du manchon 9°,9.

Repères.	Volumes.	Pressions.	PV.
72	841,95	635,93	53542
68	800,00	669,23	53538
64	758,56	706,53	53595
60	717,26	746,28	53528
56	675,84	792,03	53528
52	634,46	843,43	53512
48	592,83	902,23	53487
44	551,40	969,33	53449
40	509,98	1047,83	53436
36	468,37	1140,23	53394
32	426,85	1249,93	53352
28	384,89	1383,73	53257.

Prenons les deux expériences,

$$\begin{array}{llll} 64 & P = 706{,}53, & PV = 53595, & \\ 28 & P' = 1383{,}73, & P'V' = 53257, & \end{array} \quad \frac{PV}{P'V'} = \frac{53595}{53257} = 1{,}00634.$$

Deutoxyde d'azote.

Température du manchon 9°,0.

Repères.	Volumes.	Pressions.	PV
72	841,95	720,08	60627
68	800,00	757,43	60595
64	758,56	798,93	60603
60	717,26	844,78	60593
56	675,84	896,43	60585
52	634,46	955,08	60596
48	592,83	1021,58	60562
44	551,40	1098,08	60549
40	509,98	1187,03	60535
36	468,37	1291,33	60481
32	426,85	1416,33	60455.

$$\begin{array}{llll} 72 & P = 720{,}08, & PV = 606271, & \\ 32 & P' = 1416{,}33, & P'V' = 604548, & \end{array} \quad \frac{PV}{P'V'} = 1{,}00285.$$

Protoxyde d'azote.

Température du manchon 8°,1.

Repères.	Volumes.	Pressions.	PV.
72	841,95	703,10	59198
68	800,00	739,88	59191
64	758,56	779,98	59166
60	717,26	824,88	59165
56	675,84	874,68	59114
52	634,46	931,23	59083
48	592,83	995,78	59033
44	551,40	1069,78	58988
40	509,98	1155,98	58949
36	468,37	1257,73	58907
32	426,85	1378,73	58850
30	406,01	1448,63	58815.

72 $P = 703,10$, $PV = 59198$,
30 $P' = 1448,63$, $P'V' = 58815$, $\frac{PV}{P'V'} = 1,00651$.

Gaz acide chlorhydrique.

Température du manchon = 8°,9.

Repères.	Volumes.	Pressions.	PV.
72	841,95	674,28	56771
68	800,00	708,93	56714
64	758,56	747,58	56708
60	717,26	789,98	56662
56	675,84	838,38	56661
52	634,46	892,18	56605
48	592,83	954,26	56571
44	551,40	1024,98	56518
40	509,98	1107,13	56460
36	468,37	1204,08	56397
32	426,85	1319,13	56306
28	384,89	1460,03	56194.

68 $P = 708,93$, $PV = 56714$,
28 $P' = 1460,03$, $P'V' = 56194$, $\frac{PV}{P'V'} = 1,00925$,

Gaz acide sulfhydrique.

Température du manchon 9°,1.

Repères.	Volumes.	Pressions.	PV.
72	841,95	722,53	60834
68	800,00	759,43	60754
64	758,56	800,83	60748
60	717,26	846,53	60718
56	675,84	897,68	60669
52	634,46	956,03	60656
48	592,83	1021,53	60596
44	551,40	1096,81	60477
40	509,98	1183,98	60382
36	468,37	1287,33	60293
32	426,85	1409,93	60182.

72 P = 722,53, PV = 60834,
32 P' = 1409,93, P'V' = 60182,

$$\frac{PV}{P'V'} = 1{,}01083.$$

Gaz ammoniac.

Température du manchon = 8°,1.

Repères.	Volumes.	Pressions.	PV.
72	841,95	668,93	56325
68	800,00	703,53	56282
64	758,56	741,23	56227
60	717,26	783,18	56174
56	675,84	829,98	56094
52	634,46	882,98	56022
48	592,83	943,18	55915
44	551,40	1013,63	55892
40	509,98	1092,53	55715
36	468,37	1186,38	55568
32	426,85	1299,11	55452
28	384,89	1435,33	55243.

68 P = 703,53, PV = 56282,
28 P' = 1435,33, P'V' = 55243,

$$\frac{PV}{P'V'} = 1{,}01881.$$

Gaz cyanogène.

Température du manchon 7°,7.

Repères.	Volumes.	Pressions.	PV.
76	»	638,43	»
72	841,95	668,73	56304
68	800,00	703,48	56279
64	758,56	741,08	56215
60	717,26	783,13	56171
56	675,84	829,93	56090
52	634,46	882,43	55987
48	592,83	942,63	55882
44	551,40	1011,23	55759
40	509,98	1090,83	55629
36	468,37	1184,53	55479
32	426,85	1294,53	55256
28	384,89	1428,58	54985.

68 $P = 703{,}48$, $PV = 56279$,
28 $P' = 1428{,}58$, $P'V' = 54985$, $\frac{PV}{P'V'} = 1{,}02353$.

Acide sulfureux.

Dans mes expériences sur l'acide sulfureux et dans celles qui suivent, les volumes correspondant aux divers repères du tube mesureur sont un peu changés, par suite d'un accident arrivé au tube capillaire qui le termine. Ce tube ayant été cassé, il a fallu le remplacer, et procéder à un nouveau jaugeage, dont les résultats se trouvent d'ailleurs inscrits dans les tableaux.

1[re] SÉRIE. — *Avec une petite quantité de gaz, afin d'opérer sur le gaz très-dilaté.*

Température 7°,7.

Repères.	Volumes.	Pressions.	PV.
30	407,42	388,63	158336
26	365,42	432,18	157927
22	323,97	487,03	157783
20	303,06	520,38	157706
18	281,71	557,88	157160.

2[e] SÉRIE. — *Avec une plus grande quantité de gaz.*

Température 7°,7.

56	677,78	571,83	38757
52	636,29	608,33	38707
48	594,53	649,83	38634
44	552,90	697,83	38583
40	511,28	752,83	38491
36	469,72	818,23	38434
32	428,24	895,58	38352
30	407,42	940,03	38299
26	365,42	1043,68	38138
22	323,97	1173,93	38032
20	303,06	1252,21	37949
18	281,71	1341,58	37794.

44 $P = 697,83$, $PV = 38583$,
18 $P' = 1341,58$, $P'V' = 37794$, $\frac{PV}{P'V'} = 1,02088.$

3[e] SÉRIE. — *Le même acide sulfureux à une température plus basse.*

Température 1°,7.

56	677,78	558,38	37846
52	636,29	593,58	37769
48	594,53	634,48	37722
44	552,90	680,88	37646
40	511,28	734,83	37570
36	469,72	798,03	37485

32	428,24	873,63	37412	
30	407,42	916,73	37350	
26	365,42	1018,53	37219	
22	323,97	1144,53	37079	
20	303,06	1217,63	36902	
18	281,71	1242,83	35012	Rosée apparente sur le tube.
16	»	1248,33	»	Liquide condensé sur le mercure.
14	»	1251,43	»	
12	»	1253,83	»	
10	»	1256,03	»	
8	»	1257,98	»	
6	»	1260,13	»	Après ces expériences, on a absorbé le gaz acide sulfureux par la potasse, on a reconnu qu'il restait une petite bulle de gaz non absorbable.
4	»	1262,68	»	

52 $P = 593,58$, $PV = 37769$,
20 $P' = 1217,63$, $P'V' = 36902$, $\frac{PV}{P'V'} = 1,02352$.

4e SÉRIE. — *Sur un gaz sulfureux plus pur qui ne laisse pas de résidu.*

Température 1°,7.

68	800,00	746,63	597304	
64	758,56	786,61	596691	
60	717,26	830,83	595921	
56	675,84	880,23	594895	
52	634,46	936,28	594032	
48	592,83	999,68	592640	
44	551,40	1071,78	590980	
40	509,98	1155,53	589280	
36	468,37	1235,68	578766	On croit voir un peu de rosée; c'est pour cela que l'on augmente, successivement, le volume dans les deux expériences suivantes
37	478,83	1224,68	586423	
38	489,28	1202,23	588213	
35	457,97	1238,78		Liquide bien apparent sur le mercure.
33	437,21	1241,73		
32	426,85	1242,68		
30	406,01	1244,68		
28	384,89	1245,83		

26	364,09	1247,13
24	343,29	1248,13
20	301,88	1249,73
16	»	1251,53.

68 $P = 746,63$, $PV = 597304$, $\frac{PV}{P'V'} = 1,01545.$
38 $P' = 1202,23$, $P'V' = 588213$,

Le rapport $\frac{PV}{P'V'}$ est ici plus faible, mais il faut remarquer que la force élastique entre les deux repères 68 et 38 n'a pas changé de 1 à 2, mais seulement de 1 à 1,61.

J'ai voulu reconnaître si, dans un mélange à proportions connues de deux gaz inégalement compressibles, la compressibilité pouvait se calculer d'après les proportions suivant lesquelles les gaz entrent dans le mélange, et la compressibilité individuelle de chacun d'eux. A cet effet, j'ai expérimenté sur deux mélanges d'air et d'acide carbonique, dont le premier était formé de volumes égaux de chacun des gaz, tandis que le second était composé en volume de $\frac{3}{4}$ d'air et de $\frac{1}{4}$ d'acide carbonique. Voici les résultats que j'ai obtenus :

Mélange, à volumes égaux, d'air et d'acide carbonique.

Température 7°,7.

Repères.	Volumes.	Pressions.	PV.
56	677,78	537,03	36399
52	636,29	572,03	36398
48	594,53	611,23	36339
44	552,90	657,13	36332
40	511,28	710,53	36328
36	469,72	773,13	36316
32	428,24	847,83	36307
28	386,27	939,03	36272
24	344,57	1052,23	36257
22	323,97	1119,98	36285
20	303,06	1196,98	36276
18	281,71	1285,28	36200.

On prend les deux expériences aux traits 44 et 18, pour lesquelles on a

$$\begin{array}{lll} 44 \quad H = 657,13, & PV = 36332, & \dfrac{PV}{P'V'} = \dfrac{36332}{36200} = 1,00364. \\ 18 \quad H' = 1285,28, & P'V' = 36200, & \end{array}$$

Mélange de $\frac{3}{4}$ d'air et de $\frac{1}{4}$ d'acide carbonique.

Température 7°,7.

Repères.	Volumes.	Pressions.	PV.
56	677,78	534,18	36206
52	636,29	568,93	36201
48	594,53	608,43	36173
44	552,90	654,38	36181
40	511,28	707,38	36167
36	469,72	770,23	36179
32	428,24	843,83	36136
28	386,27	934,33	36090
24	344,57	1047,53	36094
22	323,97	1115,48	36139
20	303,06	1192,63	36143
18	281,71	1279,78	36053.

Dans la 2[e] série, on prend les deux expériences aux traits 44 et 18, pour lesquelles on a

$$\begin{array}{lll} 44 \quad H = 654,38, & PV = 36181, & \dfrac{PV}{P'V'} = 1,00355. \\ 18 \quad H' = 1279,78, & P'V' = 36053. & \end{array}$$

Si chacun des gaz supportait la pression entière, on aurait pour l'air, d'après le tableau de la page 248,

$$\begin{array}{lll} 72 \quad P = 667,93, & PV = 56236, & \dfrac{PV}{P'V'} = 1,00196, \\ 32 \quad P' = 1314,88, & P'V' = 56126, & \end{array}$$

et pour l'acide, d'après le tableau de la page 236,

$$\begin{array}{lll} 200 \quad P = 774,03, & PV = 148219, & \dfrac{PV}{P'V'} = 1,00638. \\ \text{Repère moyen entre 600 et 600 par interpolation} \ldots \quad P' = 1458,82, & P'V' = 147270, & \end{array}$$

La moyenne des deux valeurs de $\frac{PV}{P'V'}$ est 1,00417, qui ne diffère pas beaucoup de 1,00364 que nous avons trouvé pour le mélange à volumes égaux. Cette

dernière valeur est seulement plus faible, et cela doit être, car il aurait fallu introduire dans le calcul de la compressibilité moyenne les valeurs du rapport $\frac{PV}{P'V'}$, quand l'air et l'acide carbonique passent de la force élastique de $328,56 = \frac{1}{2}\ 657,13$ à la force élastique $642,64 = \frac{1}{2}\ 1285,28$. Ces valeurs ne sont pas données immédiatement par mes expériences, qui ne s'étendent pas à des pressions si faibles; elles ne pourraient s'en déduire que par interpolation.

Les expériences qui précèdent montrent seulement que la compressibilité d'un mélange de deux gaz est intermédiaire entre celles que présenterait chaque gaz isolé pour les mêmes variations de pression. Quand les variations de pression sont peu considérables, comme dans les analyses eudiométriques, on peut donc calculer la compressibilité du mélange d'après les proportions des gaz mélangés.

Je citerai encore quelques expériences que j'ai faites sur des mélanges d'acide sulfureux et d'hydrogène, qui conduisent à la même conclusion.

Mélange d'acide sulfureux et d'hydrogène en volumes à peu près égaux.

Température 1°,7.

Repères.	Volumes.	Pressions.	PV.
60	717,26	814,83	58444
56	675,85	864,08	58399
52	634,46	919,93	58366
48	592,83	983,29	58293
44	551,40	1056,13	58235
40	509,98	1139,73	58124
36	468,37	1239,03	58033
32	426,85	1356,83	57916
30	406,01	1424,63	57841.

Si l'on prend le rapport entre les deux valeurs de PV pour les repères 60 et 30, on trouve 1,01043 pour une variation de pression de 1 à 1,75. Cette valeur est beaucoup plus faible que celle que l'on déduit de la 4e série d'expériences sur l'acide sulfureux pur à la même température.

On ajoute une plus grande proportion d'acide sulfureux.

Température 1°,7.

Repères.	Volumes.	Pressions.	PV.
60	717,26	730,13	52369
56	675,85	774,08	52316
52	634,46	823,33	52237
48	592,83	879,38	52132
44	551,40	944,28	52067
40	509,98	1018,88	51957
36	468,37	1106,33	51817
32	426,85	1211,13	51697
30	406,01	1271,38	51620
28	386,27	1336,78	51636
25	»	1438,98 Rosée.	
24	344,57	1466,48 Dépôt de liquide.	

Après cette expérience, on absorbe l'acide sulfureux par la potasse pour mesurer le volume du gaz hydrogène; on trouve ainsi que ce gaz au volume 28 exerce une pression de 203mm,34; par suite le gaz acide sulfureux en exerçait une de 1133,44, ce qui donne pour les proportions relatives en volumes des deux gaz, en négligeant les écarts par rapport à la loi de Mariotte,

Hydrogène.......... 1,00,
Acide sulfureux...... 5,57.

Si l'on calcule le rapport $\frac{PV}{P'V'}$ pour les deux repères 60 et 30, pour lesquels les pressions du gaz sont entre elles comme 1 : 1,75, on trouve 1,0145, qui n'est plus que très-peu inférieur à celui que nous avons trouvé pour l'acide sulfureux pur.

Dans cette dernière série d'expériences sur la compressibilité des fluides élastiques, je me suis attaché à mettre en évidence les écarts que les différents gaz présentent par rapport à la loi de Mariotte, quand on fait varier leur force

élastique depuis une atmosphère jusqu'à deux environ; leur volume change alors à peu près de 2 à 1. Pour que l'on puisse juger plus facilement l'importance de cet écart, je réunis en un seul tableau les valeurs trouvées pour le rapport $\frac{PV}{P'V'}$ sur chaque gaz, correspondant à la variation de pression que je viens d'indiquer; j'y joins les valeurs exactes de ces pressions que l'on n'a pu rendre égales pour tous les gaz. Je rappellerai que toutes les expériences ont été faites à une température de 7°,7.

	P.	P'.	$\frac{P'}{P}$.	$\frac{PV}{P'V'}$.
	mm.			
Air atmosphérique.......	702,78	1457,61	2,074	1,00215
Deutoxyde d'azote.......	720,08	1416,33	1,967	1,00285
Oxyde de carbone.......	703,18	1457,28	2,072	1,00293
Hydrogène protocarboné..	706,53	1383,73	1,958	1,00634
Protoxyde d'azote........	703,10	1448,63	2,060	1,00651
Acide carbonique........	774,03	1550,63	2,003	1,00722
Gaz acide chlorhydrique..	708,93	1460,03	2,059	1,00925
Gaz acide sulfhydrique...	722,53	1409,93	1,951	1,01083
Gaz ammoniac..........	703,53	1435,33	2,040	1,01881
Gaz acide sulfureux......	697,83	1341,58	1,922	1,02088
Gaz cyanogène..........	703,48	1428,58	2,031	1,02353.

Pour que ces nombres soient rigoureusement comparables, il faudrait que le rapport $\frac{P'}{P}$ fût invariable, et que la pression initiale fût la même pour tous les gaz. Cette identité n'existe pas complétement. Les gaz sont rangés dans l'ordre où la divergence par rapport à la loi de Mariotte va en croissant; on reconnaît immédiatement que c'est aussi celui de leur aptitude croissante à prendre l'état liquide. Il n'y a d'exception à cet égard que pour l'hydrogène protocarboné qui présente un écart considérable, bien qu'on n'ait pas réussi à le

liquéfier jusqu'à présent; mais j'ai déjà dit que le mode habituel de préparation ne donne pas ce gaz dans un état constant de pureté, et il est à craindre qu'il ne renferme quelque substance étrangère qui influe sensiblement sur sa compressibilité.

Au reste, il ne faut pas perdre de vue que ces rapports changent notablement avec la température; les variations sont surtout rapides quand on approche de la température de liquéfaction, comme on le reconnaît dans mes expériences sur l'acide sulfureux et le cyanogène, en comparant les variations de volume qui ont lieu pour les dernières augmentations de pression avant la liquéfaction. On remarquera d'ailleurs que la liquéfaction n'est pas subite, auquel cas la force élastique deviendrait immédiatement égale à celle de la vapeur saturée, car on voit du liquide condensé sur les parois du tube longtemps avant que la force élastique cesse d'augmenter avec la diminution de volume. Je reviendrai sur ce sujet dans un des mémoires suivants, qui traitera de la force élastique des vapeurs.

Il serait intéressant de déterminer les valeurs du rapport $\frac{PV}{P'V'}$ pour le même gaz à des températures très-différentes, et de chercher sa valeur maximum pour divers gaz dans le voisinage de leur liquéfaction, afin de connaître le plus grand écart qu'un gaz peut présenter par rapport à la loi de Mariotte sans prendre l'état liquide; mais on rencontrerait de grands obstacles dans cette recherche, à cause de la difficulté de maintenir rigoureusement stationnaires des températures qui s'écartent beaucoup de la température ambiante.

SUR LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DES LIQUIDES A DIVERSES TEMPÉRATURES.

Dans les expériences sur les chaleurs spécifiques des vapeurs que j'ai développées dans le mémoire précédent, j'ai constamment ajouté à la quantité de chaleur communiquée au calorimètre par la vapeur, celle qu'abandonnerait la substance liquéfiée si elle descendait jusqu'à 0°. On obtient ainsi ce que j'ai appelé *la chaleur totale,* dont la considération facilite beaucoup les calculs où l'on doit faire entrer des éléments de cette nature. Mais il faut connaître, pour cela, la chaleur spécifique moyenne du liquide entre 0°, et la température à laquelle la substance reste finalement dans le calorimètre.

Quand on veut obtenir la chaleur latente de vaporisation d'un liquide, il faut retrancher de la quantité de chaleur donnée par l'expérience calorimétrique celle que la substance a abandonnée, à partir de son point de liquéfaction jusqu'à la température à laquelle elle est restée dans le calorimètre. On a donc besoin de connaître la chaleur spécifique moyenne du liquide depuis les températures ambiantes jusqu'au point d'ébullition de la substance.

Or, la chaleur spécifique des liquides augmente, en général, très-rapidement avec la température; et lorsqu'on en a déterminé la valeur entre certaines limites, il n'est pas permis de l'appliquer pour des températures qui en sont très-éloignées. Je me suis proposé de déterminer expérimentalement les éléments nécessaires pour établir une formule d'interpolation qui permît de calculer, pour chaque liquide, la

quantité de chaleur qu'il prend pour s'élever de 0° à une température quelconque t. Il est clair qu'à l'aide de cette formule on pourra toujours calculer la quantité de chaleur qui portera le liquide d'une température quelconque à une autre également quelconque.

Soit Q la quantité de chaleur qu'une substance liquide prend pour s'échauffer de 0 à T°, on peut poser

$$Q = AT + BT^2 + CT^3,$$

A, B et C étant trois coefficients constants, que l'on pourra calculer numériquement quand on connaîtra trois valeurs de Q, correspondant à des valeurs de T convenablement choisies dans l'échelle des températures. Il serait difficile de déterminer, directement, ces trois valeurs de Q par l'expérience; mais on peut les obtenir d'une manière détournée. Il suffit, en effet, de déterminer par l'expérience les quantités de chaleur que le liquide abandonne ou prend, quand il passe de la température ambiante,

1° A une température très-inférieure;

2° A une température supérieure, mais notablement inférieure à son point d'ébullition;

3° A une température très-voisine de son point d'ébullition;

et de combiner ces éléments, comme nous le verrons tout à l'heure.

Je commencerai par décrire l'appareil spécial qui m'a servi pour ces recherches. La figure 3, planche II, en représente une coupe transversale.

ABCD est une cuve cylindrique en cuivre rouge, portant en B un appendice conique latéral. Dans l'axe de cette cuve

se trouve un cylindre en laiton EF, qui reçoit le liquide dont on veut déterminer la capacité calorifique. Ce cylindre est muni, 1° d'une tubulure centrale supérieure *f*, dans laquelle on engage un thermomètre *t* qui donne la température du liquide; 2° d'une tubulure latérale *cd*, par laquelle on peut, en ouvrant le robinet R′, exercer à l'intérieur du cylindre la pression d'une atmosphère artificielle; 3° d'une tubulure inférieure et latérale *ab* qui se termine par un tube effilé, et par laquelle on fait couler le liquide dans la boîte Q du calorimètre lorsqu'on ouvre le robinet R. On manœuvre ce robinet du dehors à l'aide d'une longue tige. La cuve pose sur un support annulaire LM. Un écran double GH, IK préserve le calorimètre du rayonnement de la cuve.

Le récipient du calorimètre se compose d'une grande boîte cylindrique Q, dans laquelle se rend le liquide dont on détermine la chaleur spécifique, et d'une boîte plate U renfermant une lame en hélice disposée comme celle des boîtes du calorimètre pour les gaz (fig. 10 et 11, planche I), et ayant pour but de condenser la vapeur qui pourrait être émise par le liquide dans la boîte Q. La disposition générale de ce calorimètre est d'ailleurs semblable à celle du calorimètre employé pour la chaleur spécifique des gaz.

Je détermine ordinairement la chaleur spécifique du liquide dans trois parties différentes de l'échelle thermométrique :

1° Entre — 35° environ et la température ambiante;

2° Depuis la température ambiante jusque vers le point milieu entre cette température et celle de l'ébullition du liquide;

3° Depuis la température ambiante jusque près de l'ébullition.

Dans le premier cas, on remplit la cuve ABCD d'un mélange réfrigérant de glace et de chlorure de calcium cristallisé, que l'on agite continuellement à l'aide de l'agitateur à palette PON. La température du liquide contenu dans le cylindre EF descend successivement; au bout d'une heure environ, le thermomètre *t* indique un minimum auquel il se maintient ensuite stationnaire pendant 5 à 10'. C'est ce moment que l'on choisit pour faire l'expérience. Lorsqu'on s'aperçoit que le thermomètre approche du minimum, on dispose le calorimètre pour l'expérience; on fait l'observation de la variation de son thermomètre T pendant une première période de 10', sous l'influence des causes extérieures; puis, après avoir fermé le robinet R'', on ouvre le robinet R' qui fait communiquer le cylindre EF avec un réservoir contenant de l'air à une pression supérieure à celle de l'atmosphère, et que l'on règle d'après la vitesse que l'on veut donner à l'écoulement du liquide; enfin, on ouvre le robinet R. Le liquide froid passe, en un petit nombre de secondes, du cylindre EF dans le réservoir Q du calorimètre. Aussitôt que l'on reconnaît, au sifflement qui se fait entendre, que l'air commence à sortir, on ferme les robinets R, R', et l'on ouvre R''.

On observe maintenant, de minute en minute, la marche du thermomètre T jusqu'à ce que celui-ci, après avoir indiqué un minimum, prenne une marche ascendante parfaitement régulière, preuve que le liquide du réservoir Q s'est mis en équilibre de température avec l'eau ambiante. On procède alors à l'observation de ce thermomètre pendant la période finale de 10 minutes.

Pour déterminer la chaleur spécifique du liquide dans la

partie moyenne de l'échelle thermométrique, on remplit la cuve ABCD d'eau, et, au moyen d'une lampe à gaz, on élève cette eau à la température convenable, que l'on peut maintenir stationnaire aussi longtemps qu'on veut. L'expérience se fait d'ailleurs de même que dans le premier cas; seulement on n'attend pas que le liquide se soit complétement écoulé jusqu'au niveau a, de peur qu'une petite portion de vapeur entraînée par le courant d'air ne vienne déposer, dans le calorimètre, la chaleur latente qu'elle aurait prise dans la cuve ABCD.

Enfin, pour obtenir la capacité calorifique du liquide depuis la température ambiante jusque près de son point d'ébullition, on met dans la cuve ABCD soit de l'eau, soit de l'huile, selon la température d'ébullition du liquide; on maintient la cuve à une température stationnaire, et l'on fait l'expérience comme dans le second cas.

A l'aide de ces trois déterminations, on peut calculer une formule empirique qui donne la quantité de chaleur Q, que la substance prend quand sa température s'élève de o à T. Posons

$$Q = AT + BT^2 + CT^3,$$

A, B, C étant trois coefficients constants, qui doivent être déterminés à l'aide des expériences.

Soit Q' la quantité de chaleur qui a été trouvée dans la première expérience entre $-\theta$ et θ'. Nous aurons

$$\text{depuis } -\theta \text{ jusqu'à } o, \quad q = -A\theta + B\theta^2 - C\theta^3,$$
$$\text{et depuis } o^\circ \text{ jusqu'à } +\theta', \quad q' = A\theta' + B\theta'^2 + C\theta'^3;$$
$$\text{d'où } q + q' = Q' = A(\theta' + \theta) + B(\theta'^2 - \theta^2) + C(\theta'^3 + \theta^3).$$

Soit Q'' la quantité de chaleur abandonnée par le liquide en descendant depuis la température θ'' jusqu'à θ_1'' où il reste

dans le calorimètre, on aura

$$q'' = A\theta'' + B\theta''^2 + C\theta''^3, \qquad q'' - q_1'' = Q'' = A(\theta'' - \theta_1'') + B(\theta''^2 - \theta_1''^2) + C(\theta''^3 - \theta_1''^3).$$
$$q_1'' = A\theta_1'' + B\theta_1''^2 + C\theta_1''^3,$$

Enfin, soit Q''' la quantité de chaleur que le liquide abandonne en descendant de θ''' à θ_1''', où il reste dans le calorimètre, on aura de même

$$Q''' = A(\theta''' - \theta_1''') + B(\theta'''^2 - \theta_1'''^2) + C(\theta'''^3 - \theta_1'''^3).$$

A l'aide de ces trois équations on détermine facilement les trois coefficients inconnus A, B, C.

La *chaleur spécifique élémentaire* du liquide pour une température quelconque T, c'est-à-dire la quantité de chaleur qu'il est nécessaire de fournir à l'unité de poids de ce liquide pour élever sa température de T° à $(T+1)^\circ$, est alors donnée par la formule

$$\frac{dQ}{dT} = A + 2BT + 3CT^2.$$

On peut déterminer directement la chaleur spécifique du liquide pour de petites variations comprises entre les limites des températures ambiantes, soit en employant le procédé que j'ai indiqué pour l'essence de térébenthine dans un de mes précédents mémoires sur les chaleurs spécifiques (*Annales de chimie et de physique,* 2[e] série, tome LXXIII, p. 34), soit à l'aide de l'appareil que nous venons de décrire. Dans ce dernier cas, on place dans le calorimètre un poids connu du liquide même dont on veut déterminer la capacité calorifique, et dans le cylindre EF une autre portion du même liquide, que l'on porte, soit à une température inférieure à 0° par un mélange réfrigérant, soit à une température élevée; et l'on exécute l'expérience comme dans le cas où le calorimètre

34.

est rempli d'eau. Il est clair que, de cette manière, on détermine la chaleur spécifique du liquide entre diverses limites de température, par rapport à celle que le même liquide possède à la température ambiante. Mais cette méthode se prête difficilement aux liquides très-volatils.

Enfin, en modifiant légèrement l'appareil que nous venons de décrire, on peut s'en servir pour déterminer la chaleur spécifique du liquide à des températures qui dépassent beaucoup celle de son ébullition sous la pression ordinaire de l'atmosphère. Il suffit pour cela de remplacer le cylindre EF de la figure 3 par celui qui est représenté fig. 4. La seule différence consiste en ce que la monture supérieure est changée; car on n'a plus besoin, pour faire couler le liquide, d'exercer à l'intérieur une pression artificielle; celle qui provient de la vapeur est suffisante. Un tube de cuivre *fg*, ouvert par le haut et fermé par le bas, est maintenu dans l'axe du cylindre EF; il est rempli d'huile fixe, et reçoit le réservoir du thermomètre destiné à indiquer la température du liquide. Ce tube porte un cône extérieur *c*, bien rodé, à l'aide duquel on ferme l'orifice du cylindre EF. Une boîte à étoupe, dans laquelle on serre de l'étoupe imprégnée de mastic gras au minium, achève de rendre la fermeture hermétique. Lorsque le liquide a été porté par le bain d'huile à la température convenable, et que celle-ci se maintient stationnaire pendant quelque temps, on tourne avec précaution le robinet R, la pression de la vapeur fait écouler le liquide dans le calorimètre; on ferme le robinet R quand on juge que la quantité de liquide écoulé est suffisante. L'expérience s'achève comme à l'ordinaire. Ce procédé est d'ailleurs analogue à celui que j'ai employé pour détermi-

ner la chaleur spécifique de l'eau liquide aux températures supérieures à 100° (tome XXI, page 730).

Il est souvent difficile, surtout pour les liquides qui bouillent à des températures peu élevées, de déterminer leur capacité calorifique pour trois portions suffisamment différentes de l'échelle thermométrique. Ainsi, par exemple, pour l'éther et le sulfure de carbone, on ne peut guère faire que deux séries d'expériences, l'une depuis la température ambiante jusqu'à celle que donne le mélange réfrigérant, et l'autre depuis la température ambiante jusqu'à celle de l'ébullition du liquide. On ne peut plus alors calculer qu'une formule à deux termes de la forme $Q = At + Bt^2$; mais on remarquera que celle-ci suffit, en général, au but spécial que j'avais en vue (page 262). Pour la plupart des liquides, je me suis contenté de ces deux séries de déterminations, et de la formule à deux termes qui s'en déduit; j'ai évité ainsi une perte de temps trop considérable.

Les substances qui m'ont servi pour ces nouvelles expériences étaient précisément celles dont j'avais déterminé les chaleurs latentes de vaporisation, et la chaleur spécifique de vapeur. Les résultats sont ainsi plus sûrement comparables.

Eau.

Je n'ai pas eu besoin de faire de nouvelles expériences sur la capacité calorifique de l'eau; ce sujet a été traité, d'une manière très-complète, dans mon premier travail (tome XXI, page 729). En prenant pour unité la capacité calorifique de l'eau de 10° à 11°, la quantité de chaleur Q que prend

1 gramme d'eau quand sa température s'élève de 0° à T° est donnée par la formule

$$Q = T + 0{,}00002T^2 + 0{,}0000003T^3.$$

Alcool absolu.

J'ai déterminé la chaleur spécifique de l'alcool dans trois parties différentes de l'échelle thermométrique, afin de pouvoir calculer une formule à trois termes. Voici les éléments de cette détermination :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
P.....	62,625	61,33	55,700	59,645	79,20	78,70	49,518	77,14	77,95
T.....	−23°,00	−11°,48	42°,548	42°,200	40°,554	41°,004	59°,944	66°,37	66°,02
t......	16,724	18,632	11,284	11,273	8,377	8,174	12,475	10,85	10,43
$T-t$..	39,724	30,112	31,264	30,927	32,177	32,830	47,469	55,52	55,59
Δt.....	2,539	1,910	1,9897	2,1610	2,930	2,938	2,810	5,2314	5,2475
M.....	530,50	530,50	530,50	530,50	530,50	530,50	530,50	530,50	530,50
Q.....	21,508	16,521	18,950	19,220	19,626	19,805	30,104	35,976	35,713.

Pour calculer les constantes de la formule d'interpolation, je prendrai les données de l'expérience I, la moyenne des expériences III, IV, V et VI, qui ont été faites à peu près entre les mêmes limites de température, enfin la moyenne des expériences VIII et IX, qui ont eu lieu également entre des températures peu différentes. Nous aurons ainsi :

I. Quantité de chaleur prise par 1gr. d'alcool qui se réchauffe de −23°,00 à +16°,724 .... 21,508.

III, IV, V et VI. Quantité de chaleur perdue par 1gr. d'alcool qui se refroidit de 41°,58 à 9°,777...................... 19,400.

VIII et IX. Quantité de chaleur perdue par 1gr. d'alcool qui se refroidit de 66°,19 à 10°,64...................... 35,845.

Calculons, au moyen de ces données, la formule

$Q = At + Bt^2 + Ct^3$, qui donne la quantité de chaleur que 1 gr. d'alcool prend pour élever sa température de o à t.

Soit q la quantité de chaleur que perd 1 gr. d'alcool quand sa température s'abaisse de 0° à — 23°, nous aurons

$$-q = -A.23,0 + B(23,0)^2 - C(23,0)^3.$$

Si q' représente la quantité de chaleur que 1 gr. d'alcool prend pour élever sa température depuis 0° jusqu'à 16°,724, on aura de même

$$q' = A.16,724 + B(16,724)^2 + C(16,724)^3,$$

par suite

$$q + q' = 21,508 = A.39,724 + B[(16,724)^2 - (23,0)^2] + C[(16,724)^3 + (23,0)^3],$$

ou

$$21,508 = A.39,724 - B.249,308 + C.16843,5. \quad (1)$$

On trouvera de même, d'après les expériences de III à VI,

$$19,400 = A.31,80 + B.1633,02 + C.70934,8. \quad (2)$$

Enfin, les expériences VIII et IX donnent

$$35,845 = A.55,555 + B.4268,57 + C.288847,2. \quad (3)$$

De ces trois équations on déduit

$$\log A = \bar{1},7384166$$
$$\log B = \bar{3},0499296$$
$$\log C = \bar{6},3436027$$

A, B et C sont positifs.

De la formule

$$Q = At + Bt^2 + Ct^3, \quad \text{on tire} \quad \frac{dQ}{dt} = A + 2Bt + 3Ct^2.$$

$\frac{dQ}{dt}$ peut être considéré comme *la chaleur spécifique élémentaire* de l'alcool à une température quelconque t, c'est-à-dire

comme la quantité de chaleur qui est nécessaire pour élever 1 gr. d'alcool de la température t à la température $t+1$.

Or, si l'on fait successivement

$t = -20°$,	on trouvera	$C =$ 0,505315
$t =$ 0°	»	$C =$ 0,547541
$t =$ 20°	»	$C =$ 0,595062
$t =$ 40°	»	$C =$ 0,647877
$t =$ 60°	»	$C =$ 0,705987
$t =$ 80°	»	$C =$ 0,769381.

On voit que la chaleur spécifique de l'alcool augmente très-rapidement avec la température.

Essence de térébenthine.

On trouve à la page 35 de mon premier mémoire sur la chaleur spécifique des corps (*Annales de chimie et de physique*, 2e série, tome LXXIII), cinq expériences qui ont donné pour la chaleur spécifique de l'essence entre 10° et 15° la valeur 0,42593.

Plus exactement, on en déduit, comme résultat moyen, que 1 gramme d'essence de térébenthine prend 1,7182 unités de chaleur pour passer de 10°,954 à 14°,988.

Dans un autre mémoire (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, tome IX, page 342), j'ai donné les résultats de quelques expériences entreprises pour déterminer la chaleur spécifique de l'essence entre 100° et les températures ambiantes. On en déduit, comme résultat moyen, que 1 gramme d'essence prend 37,881 unités de chaleur, pour passer de 17°,97 à 99°,05.

Enfin, j'ai fait deux nouvelles déterminations de la chaleur

spécifique de l'essence de térébenthine entre les températures ambiantes et des températures très-voisines de son ébullition. J'en donne ici les résultats :

	I.	II.
P........	58gr,56	59gr,48
T........	151°,25	150°,70
t.........	15,24	15,10
T — t....	136,01	135,60
Δt.......	7,2145	7,2974
Q........	65,297	65,027.

Comme moyenne de ces deux expériences, on peut admettre que 1 gramme d'essence de térébenthine exige 65,162 unités de chaleur pour élever sa température de 15°,17 à 150°,97.

A l'aide de ces trois données, on peut calculer une formule d'interpolation à trois termes :

$$Q = At + Bt^2 + Ct^3,$$

qui exprime la quantité de chaleur qu'il faut donner à 1 gramme d'essence de térébenthine pour élever sa température de 0 à une température quelconque t.

On obtient ainsi les trois équations

$$1,7182 = A.4,034 + B.104,65 + C.2052,5$$
$$37,881 = A.81,08 + B.9488,7 + C.965967,1$$
$$65,122 = A.135,80 + B.22561,8 + C.3437409.$$

On en déduit

$$\log A = \bar{1},6133977$$
$$\log B = \bar{4},7919279$$
$$\log C = \bar{6},1229947.$$

A et B sont positifs, C est négatif.

A l'aide de la formule, on trouve ensuite les valeurs sui-

vantes de la chaleur spécifique élémentaire de l'essence de térébenthine.

à — 20°	0,38421
0°	0,41058
20°	0,43376
40°	0,45376
60°	0,47056
80°	0,484187
100°	0,494625
120°	0,501877
140°	0,505944
160°	0,506823.

La chaleur spécifique augmente donc rapidement avec la température. Au reste, c'est une remarque que nous aurons à faire pour tous les liquides sur lesquels nous avons opéré; leur capacité calorifique croît beaucoup plus rapidement que celle de l'eau.

Sulfure de carbone.

	I.	II.	III.	IV.
P..........	gr. 127,40	gr. 125,95	gr. 123,30	gr. 121,65
T..........	— 31°,31	— 29°,67	39°,45	39°,53
t..........	6,98	6,11	5,85	6,33
T — t.......	38,29	35,77	33,60	33,20
Δt..........	2,126	2,000	1,858	1,827
Q..........	8,8528	8,4240	7,9941	7,9673.

La moyenne des expériences I et II montre que, pour passer de — 30°,49 à + 6°,54, 1 gr. de sulfure de carbone prend 8,6384 d'unités de chaleur.

On déduit des expériences III et IV que 1 gr. de sulfure de carbone prend 7,9807 unités de chaleur, pour passer de 6°,09 à 39°,49.

On a donc, pour déterminer les constantes A et B de l'équation $Q = At + Bt^2$ qui donne la quantité de chaleur qu'il faut donner à 1 gr. de sulfure de carbone pour élever sa température de o à t, les deux équations :

$$8,6384 = A.37,03 - B.886,87$$
$$7,9807 = A.33,40 + B.1522,4$$

On en déduit

$$\log A = \bar{1},3714961$$
$$\log B = \bar{5},9112397.$$

La formule qui donne la chaleur spécifique élémentaire pour une température quelconque t est alors

$$\frac{dQ}{dt} = A + 2Bt.$$

Cette formule donne pour la chaleur spécifique élémentaire du sulfure de carbone les valeurs suivantes :

$t = -30°$ 0,23034
$t = 0°$ 0,23523
$t = 30°$ 0,24012
$t = 45°$ 0,24257

Éther.

	I.	II.	III.	IV.
P..............	54,61 gr.	68,50 gr.	67,15 gr.	70,55 gr.
T..............	−29,80°	−24,33°	32,05°	31,94°
t..............	7,65	5,89	6,71	5,31
$T - t$..........	37,45	30,22	25,34	26,63
Δt..............	2,014	2,057	1,737	1,909
Q..............	19,565	15,930	13,722	14,355.

Pour calculer les coefficients de la formule $Q = At + Bt^2$, nous admettons les données :

1° De la première expérience, d'après laquelle 1 gramme d'éther prend 19,565 unités de chaleur pour s'élever de $-29°,80$ à $+7°,65$.

2° La moyenne des expériences III et IV, d'après laquelle 1 gramme d'éther prend 14,038 unités de chaleur pour s'échauffer de 6°,01 à 31°,995.

D'après cela, on a les deux équations

$$19,565 = A.37,45 - B.829,52$$
$$14,038 = A.25,985 + B.987,56.$$

On en déduit

$$\log A = \bar{1},7234538$$
$$\log B = \bar{4},4711026.$$

La chaleur spécifique élémentaire de l'éther, pour une température t, est exprimée par la formule

$$\frac{dQ}{dt} = A + 2Bt,$$

qui donne

pour $t = -30°$ .... $C = 0,51126$
$t = 0°$ .... $C = 0,52901$
$t = 30°$ .... $C = 0,54676$
$t = 35°$ .... $C = 0,54971$.

Chloroforme.

	I.	II.	III.	IV.	V.
P............	150gr,25	153gr,54	156gr,04	150gr,2	154gr,03
T............	−31°,99	−29°,28	53°,82	61°,15	55°,31
t............	7,47	5,98	4,93	6,65	6,62
T − t.........	39,46	35,26	48,89	54,50	48,69
Δt............	2,583	2,294	3,345	3,613	3,337
Q............	9,1200	7,9260	11,485	12,761	11,493.

Pour calculer les constantes de la formule $Q = At + Bt^2$,

nous prendrons les données de l'expérience I, et celles des expériences III et V réunies.

D'après l'expérience I, 1 gramme de chloroforme prend 9,1200 unités de chaleur pour s'échauffer de $-31°,99$ à $7°,47$. Comme moyenne des expériences III et V, 1 gramme de chloroforme abandonne 11,489 unités de chaleur quand il se refroidit depuis $54°,57$ jusqu'à $5°,77$.

On en déduit les deux équations numériques

$$9{,}1200 = A.39{,}46 - B.967{,}56$$
$$11{,}489 = A.48{,}80 + B.2945{,}61;$$

d'où

$$\log A = \bar{1}{,}3661435, \qquad \log B = \bar{5}{,}7051430.$$

Les chaleurs spécifiques élémentaires du chloroforme sont, d'après cela,

à $-30°$	0,22931
$0°$	0,23235
$30°$	0,23539
$60°$	0,23843.

La chaleur spécifique du chloroforme n'augmente que lentement avec la température.

Éther chlorhydrique.

L'éther chlorhydrique entrant en ébullition vers $+11°$, sous la pression ordinaire de l'atmosphère, je n'ai pu déterminer sa chaleur spécifique que pour les basses températures. Voici les éléments d'une de ces déterminations :

P.............	46gr,65
T.............	$-27°,62$
t.............	4,48
T — t.........	32,10
Δt............	1,207
Q.............	13,726;

d'où l'on déduit 0,42760 pour la chaleur spécifique moyenne entre $-27^\circ,62$ et $+4^\circ,48$.

Éther iodhydrique.

	I.	II.	III.	IV.
P...........	gr. 155,64	gr. 154,05	gr. 160,11	gr. 158,75
T...........	$-29^\circ,89$	$-27^\circ,37$	$63^\circ,28$	$64^\circ,21$
t...........	6,91	5,89	7,34	7,12
$T-t$.......	36,80	33,26	55,94	57,09
Δt..........	1,726	1,543	2,802	2,887
Q...........	5,8831	5,3136	9,2840	9,6476.

Pour déterminer les constantes de la formule, nous prendrons la moyenne des expériences I, II, et celle des expériences III et IV; cela nous donnera

5,5983 unités de chaleur pour passer de $-28^\circ,63$ à $+6^\circ,40$,
9,4658 » » de $7^\circ,23$ à $63^\circ,74$.

On a donc les deux équations

$$5,5983 = A.35,03 - B.778,72$$
$$9,4658 = A.56,51 + B.4010,5;$$

d'où

$$\log A = \bar{1},2085549, \qquad \log B = \bar{5},9164183.$$

On en déduit pour la chaleur spécifique élémentaire

à -30° 0,15669
0° 0,16164
$+30^\circ$ 0,16659
60° .... 0,17154.

Éther sulfhydrique.

Je n'ai fait qu'une seule détermination de la chaleur spécifique de cet éther; en voici les éléments :

P..........	54,803 gr.
T..........	70°,358
t..........	20,41
T − t.......	49,948
Δt..........	1,9734
Q..........	23,903.

On en déduit 0,47853 pour la chaleur spécifique moyenne, entre 20° et 70°.

J'ai trouvé précédemment, par la méthode du refroidissement, pour la chaleur spécifique de cette substance, entre

5° et 10°	0,4715
10° et 15°	0,4653
15° et 20°	0,4772.

(*Annales de chimie et de physique*, 3e série, tome IX, page 349.)

Éther cyanhydrique.

	I.	II.	III.
P............	62,648 gr.	62,100 gr.	60,150 gr.
T............	−20°,350	−12°,27	70°,31
t............	11,00	10,92	12,53
T − t........	31,350	23,19	57,78
Δt...........	1,8407	1,3698	4,0240
Q............	15,573	11,691	35,457.

Nous calculerons les constantes de la formule avec les données des expériences II et III prises isolément, ce qui donne les deux équations

$$15,573 = A.31,35 - B.293,12$$
$$35,457 = A.57,78 + B.4786,5;$$

d'où

$$\log A = \bar{1},7063600$$
$$\log B = \bar{3},1032095.$$

On en déduit pour les chaleurs spécifiques élémentaires de l'éther cyanhydrique

à —30°	0,43246
0°	0,50856
30°	0,58466
60°	0,66076
90°	0,73686.

Éther acétique.

	I.	II.
P...........	71,24 gr.	77,38 gr.
T...........	—20,75°	63,23°
t...........	8,707	11,06
T — t........	29,457	52,17
Δt...........	2,0633	4,3133
Q...........	15,351	29,544.

Les données de ces deux expériences conduisent aux équations

$$15,351 = A.29,457 - B.354,75$$
$$29,544 = A.52,17 + B.3875,7;$$

on en déduit

$$\log A = \bar{1},7221498$$
$$\log B = \bar{4},7186791;$$

d'où chaleurs spécifiques élémentaires

—30°	0,49602
0°	0,52741
30°	0,55880
60°	0,59019.

Liqueur des Hollandais.

	I.	II.
P...........	73,520 gr.	83,225 gr.
T...........	—22,68°	67,88°
t............	10,55	21,96
T—t........	33,23	45,92
Δt...........	1,3345	1,7959
Q...........	9,6206	14,324.

Les constantes de la formule $Q = At + Bt^2$, calculées avec les données de ces deux expériences, sont

$$\log A = \bar{1},4656676,$$
$$\log B = \bar{4},3420165.$$

Les chaleurs spécifiques élémentaires sont ainsi

—30°	0,27900
0°	0,29219
30°	0,30538
60°	0,31857.

Hydrocarbure de brôme.

Je n'ai fait qu'une seule détermination de la chaleur spécifique de ce liquide, savoir, entre 13° et 106°; je ne pouvais pas faire d'expériences au-dessous de 0°, parce que la substance est solide dans cette partie de l'échelle thermométrique.

P.........	155,96 gr.
T.........	106,32°
t.........	12,73
T—t......	93,59
Δt.........	4,8341
Q.........	16,428.

On en déduit comme chaleur spécifique moyenne 0,17553.

Chlorure de carbone C^2Cl^4.

	I.	II.	III.
P..........	99,45 gr.	95,03 gr.	89,77 gr.
T..........	—20°,57	63°,48	66,49
t..........	7,70	4,13	5,04
T — t.......	28,27	59,35	61,45
Δt..........	1,043	2,168	2,128
Q..........	5,564	12,103	12,575.

Nous calculerons les constantes de la formule avec les données de l'expérience I, d'après laquelle 1 gramme de chlorure de carbone prend 5,564 unités de chaleur pour s'élever de — 20°,57 à + 7°,70;

et d'après la moyenne des expériences II et III, qui donne 12,339 unités de chaleur pour une différence de température de 64°,98 à 4°,58;

Cela donne les deux équations de condition

$$5,564 = A.28,27 - B.363,83,$$
$$12,339 = A.60,40 + B.4201,42;$$

d'où

$$\log A = \bar{1},2966106, \quad \log B = \bar{5},9570618,$$

et la chaleur spécifique élémentaire est

à —30°	0,19255
0°	0,19798
30°	0,20341
60°	0,20884.

Pétrolène.

P..........	46,71 gr.
T..........	222°,65
t..........	17,93
T — t.......	204,72
Δt..........	9,4803
Q..........	107,573.

J'ai trouvé anciennement (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, tome IX, page 342), en opérant sur le même échantillon, que la chaleur spécifique moyenne du pétrolène entre 15° et 100° était de 0,4684, ou, plus exactement, que 1 gramme de pétrolène prend 38,484 unités de chaleur pour s'échauffer de 16°,58 à 98°,74. On a donc les deux équations

$$38,484 = A.82,16 + B.9474,7,$$
$$107,573 = A.204,72 + B.49251,5.$$

On en déduit

$$\log A = \bar{1},6203828,$$
$$\log B = \bar{4},6529106.$$

Les chaleurs spécifiques élémentaires, calculées avec cette formule, sont

0°	0,41724
50°	0,46221
100°	0,50718
150°	0,55215
200°	0,59712
250°	0,64209.

Benzine.

Je n'ai fait également qu'une seule expérience sur la benzine. On sait que cette substance se solidifie à quelques degrés au-dessus de la glace fondante.

P...........	46,591 gr.
T...........	70°,55
t...........	20,66
T — t........	49,89
Δt...........	1,5268
Q...........	21,753 ;

d'où l'on déduit pour la chaleur spécifique moyenne 0,43602.

Acétone.

P.........	50,62 gr.	60,12 gr.
T.........	—21°,71	53°,81
t..........	8,99	9,51
T — t......	30,70	44,30
Δt.........	1,4700	2,6707
Q..........	15,392	23,545.

De ces deux expériences on déduit pour les constantes de la formule les valeurs suivantes :

$$\log A = \bar{1},7045201,$$
$$\log B = \bar{4},5982214.$$

Les chaleurs spécifiques élémentaires du liquide sont alors

à —30°	0,48245
0°	0,50643
+30°	0,53022
60°	0,55401.

Alcool amylique.

Je n'ai fait qu'une seule expérience sur ce liquide; en voici les données :

P...........	20,180 gr.
T...........	117°,38
t............	10,13
T — t........	107,25
Δt...........	2,8317
Q...........	74,373.

On en déduit la valeur 0,69345 pour la chaleur spécifique moyenne de 10° à 117°,4.

Les expériences qui précèdent ont été entreprises dans un but spécial; on peut cependant en déduire quelques conséquences générales. On reconnaît d'abord que la capacité calorifique de tous les liquides augmente avec la température, et que l'accroissement est très-rapide pour certains d'entre eux. On sait qu'il en est de même de leurs coefficients de dilatation; il est intéressant de rechercher si ces deux genres d'accroissement suivent les mêmes rapports.

La chaleur nécessaire pour porter un liquide de t^o à $(t+1)^o$ peut être considérée comme se composant de deux parties distinctes :

1° De la chaleur nécessaire pour élever la température de l'atome de 1°, ou, autrement, de la chaleur qui élève l'unité de masse du corps de 1° lorsque son volume et la disposition relative de ses molécules restent invariables; nous la supposerons constante, c'est-à-dire indépendante de la partie de l'échelle thermométrique à laquelle appartient la température t prise sur le thermomètre à air;

2° De la chaleur absorbée pour opérer la dilatation, les changements de consistance et de disposition moléculaire; elle doit être proportionnelle au travail mécanique dépensé à cet effet, mais qui ne se manifeste pas extérieurement.

Si C représente la chaleur spécifique atomique d'une substance; c_0 sa chaleur spécifique élémentaire à la température o, c'est-à-dire la chaleur nécessaire pour élever de 1° l'unité de masse du corps pouvant se dilater librement; enfin si δ_0 exprime la quantité de chaleur absorbée par la dilatation de 0° à 1°, nous aurons $c_0 = C + \delta_0$. Soit Δv_0 le

coefficient de dilatation élémentaire de la substance de o à 1°, nous pouvons poser $\delta_0 = K\Delta v_0$, de sorte que

$$c_0 = C + K\Delta v_0.$$

Pour une autre température t, on aura

$$c_t = C + K\Delta v_t;$$

par suite

$$c_t - c_0 = K(\Delta v_t - \Delta v_0); \quad \text{d'où} \quad K = \frac{c_t - c_0}{\Delta v_t - \Delta v_0}.$$

On peut se demander si, pour une même substance, K est indépendant de la température.

M. Isidore Pierre a donné (*Annales de chimie et de physique*, 3ᵉ série, tomes 15, 19, 20 et 21) des déterminations très-précises de la dilatation d'un grand nombre de liquides pour les divers degrés du thermomètre à mercure, et parmi ces liquides se trouvent quelques-uns de ceux dont j'ai déterminé la chaleur spécifique. Malheureusement, les deux éléments qu'il s'agit de comparer ne peuvent pas être obtenus avec une égale précision. La dilatation d'une substance se mesure, directement, avec une grande exactitude; tandis que l'accroissement de la capacité calorifique avec la température ne peut être conclu que de la détermination de sa chaleur spécifique moyenne entre plusieurs limites de température, et il est difficile de varier assez ces températures pour obtenir des résultats très-précis. Si donc, d'après les expériences, K ne changeait que faiblement avec la température pour une même substance, on ne pourrait pas en conclure que K n'est pas une constante, parce que les petites différences pourraient provenir des erreurs inévitables dans la détermination des capacités calorifiques moyennes.

Quoi qu'il en soit, nous allons faire cette comparaison pour l'alcool, sur lequel nous avons reconnu les plus grandes variations de chaleur spécifique. Les éléments de cette comparaison sont contenus dans le tableau suivant :

t.	c_t.	$c_t - c_0$.	Δv_t.	$\Delta v_t - \Delta v_0$.	$\dfrac{c_t - c_0}{\Delta v_t - \Delta v_0}$.
— 20°	0,505315	»	»	»	»
0°	0,547541	»	0,0010486	»	»
+ 20°	0,595062	0,047521	0,0011203	0,0000717	66277
+ 40°	0,647877	0,100336	0,0011952	0,0001466	68442
+ 60°	0,705987	0,158446	0,0012733	0,0002247	70516
+ 80°	0,769381	0,221840	0,0013546	0,0003060	72496

On voit que les nombres inscrits dans la dernière colonne augmentent rapidement avec la température. On doit en conclure que K n'est pas une constante, mais bien une fonction de la température ; en d'autres termes, que, pour l'alcool, la chaleur spécifique croît plus rapidement avec la température que le coefficient de dilatation.

J'ai cherché également pour celles des substances liquides dont j'avais, à la fois, la loi de dilatation et la chaleur spécifique aux différentes températures, si les *chaleurs spécifiques élémentaires* d'une même substance ne sont pas dans un rapport simple avec les volumes qu'elle occupe aux diverses températures. Le tableau suivant renferme les éléments de cette comparaison pour quelques liquides :

Alcool.

Température t.	Chaleur spécifique élémentaire à t°.	Volume à t°.	Rapport de la chaleur spécifique au volume.
— 20°	0,50531		
0°	0,54754	1,0000	0,5475
20°	0,59506	1,0217	0,5825
40°	0,64788	1,0448	0,6201
60°	0,70599	1,0695	0,6601
80°	0,76938		

Sulfure de carbone.

— 30°	0,23034		
0°	0,23523	1,0000	0,23523
30°	0,24012	1,0359	0,23179
45°	0,24257	1,0558	0,22975

Éther.

— 30°	0,51126	0,9556	0,53499
0°	0,52901	1,0000	0,52901
+ 30°	0,54676	1,0486	0,51236

Éther iodhydrique.

— 30°	0,15669	0,9673	0,16199
0°	0,16164	1,0000	0,16164
+ 30°	0,16659	1,0362	0,16077
+ 60°	0,17154	1,0769	0,15929

Éther acétique.

— 30°	0,49602	0,9649	0,51406
0°	0,52741	1,0000	0,52741
30°	0,55880	1,0404	0,53705
60°	0,59019	1,0865	0,54300

Liqueur des Hollandais.

— 30°	0,27900	0,96709	0,28849
0°	0,29219	1,0000	0,29219
30°	0,30538	1,0348	0,29511
60°	0,31857	1,0731	0,29687

Pour trois de ces substances, l'alcool, l'éther acétique et la liqueur des Hollandais, la capacité calorifique élémentaire croît plus rapidement que le volume; c'est le contraire que l'on remarque pour le sulfure de carbone, l'éther ordinaire et l'éther iodhydrique. On ne peut donc rien conclure de général sous ce rapport, si ce n'est que la capacité calorifique des liquides ne reste pas constante avec la tempéra-

ture lors même qu'on la rapporte, non plus au poids mais au volume.

La grande variabilité de la chaleur spécifique des liquides avec la température, et le rapport compliqué qu'elle paraît présenter avec les changements de volume, laissent peu d'espoir de trouver pour ces corps, même approximativement, entre les chaleurs spécifiques et les poids atomiques, une loi analogue à celle que l'on reconnaît pour les corps simples ou composés solides, même lorsqu'on restreint cette comparaison aux substances qui présentent des formules chimiques semblables. Il est vrai que ces lois ne se manifestent, approximativement, dans les corps solides, que pour les corps simples et les composés les moins compliqués dans leur constitution chimique; pour tous les autres, il est impossible de rien affirmer à cet égard.

Je donne, dans le tableau suivant, pour un certain nombre de substances liquides, leurs chaleurs spécifiques élémentaires à 0° et à la température de leur ébullition sous la pression ordinaire de l'atmosphère, ainsi que les produits de ces deux chaleurs spécifiques, pour chaque substance, par son poids atomique. Les températures d'ébullition ont été prises dans les mémoires de M. I. Pierre, et quand elles y manquaient, j'ai adopté celles qui sont le plus généralement admises par les chimistes.

NOMS DES SUBSTANCES.	FORMULES CHIMIQUES.	NOMBRE de volumes de vapeur auquel la formule correspond.	TEMPÉRATURE d'ébullition.
Eau...........................	H^2O	2	100°
Alcool.........................	$C^4H^{12}O^2$	4	78,4
Essence de térébenthine.........	$C^{20}H^{32}$	4	150 0
Sulfure de carbone.............	CS^2	2	48 0
Éther...........................	$C^4H^{10}O$	2	35 5
Chloroforme.....................	$C^2H^2Cl^6$	4	61 0
Éther iodhydrique...............	$C^4H^{10}I^2$	4	70 0
Éther cyanhydrique.............	$C^4H^{10}C^2Az$	»	82 0
Éther acétique.................	$C^4H^{10}O.C^4H^6O^3$	4	74 0
Liqueur des Hollandais.........	$C^4H^8Cl^4$	4	84 5
Chlorure de carbone............	C^2Cl^8	4	78 0
Pétrolène......................	$C^{40}H^{64}$	4	280 0
Acétone........................	C^3H^6O	2	55 6

Malheureusement, un petit nombre de ces substances présentent des compositions chimiques semblables.

Le sulfure de carbone CS^2 a la même formule que l'eau H^2O, et cette formule correspond à des volumes égaux de vapeur. Le produit du poids atomique par la chaleur spécifique est à 0°

pour l'eau.................. 112,5
pour le sulfure de carbone..... 111,7.

A la température de leur ébullition respective, le même produit est

pour l'eau.................. 113,9
pour le sulfure de carbone..... 115,4.

POIDS atomiques.	CHALEUR spécifique à 0°.	CHALEUR spécifique à la température de l'ébullition.	PRODUIT de la chaleur spécifique à 0° par le poids atomique.	PRODUIT de la chaleur spécifique à la température de l'ébullition par le poids atomique.
112,5	1,0000	1,0130	112,5	113 9
575 0	0 5475	0 7641	314 8	439 3
1700 0	0 4106	0 5064	698 0	860 8
475 0	0 2352	0 2430	111 7	115 4
462 5	0 5290	0 5500	244 7	254 4
1492 1	0 2324	0 2385	346 7	355 9
1940 7	0 1616	0 1732	313 7	336 1
687 5	0 5086	0 7166	349 6	492 6
1137 5	0 5274	0 6048	599 9	687 9
1236 4	0 2922	0 3293	361 3	407 1
1922 8	0 1980	0 2121	380 7	407 8
3400 0	0 4172	0 6690	1418 5	2274 6
362 5	0 5064	0 5505	183 6	199 5

Les deux produits sont sensiblement égaux; on retrouve donc sur ces deux liquides la loi ordinaire des chaleurs spécifiques.

Le chlorure de carbone C^2Cl^8 dérive du chloroforme $C^2H^2Cl^6$ par simple substitution; ces deux substances ont donc des formules chimiques semblables. Le produit du poids atomique par la chaleur spécifique est à 0°

pour le chlorure de carbone.... 380,7
pour le chloroforme........... 346,7;

à la température de leur ébullition respective, ce produit est

pour le chlorure de carbone.... 407,8
pour le chloroforme........... 355,9.

Ces produits diffèrent notablement; la différence est même plus grande aux températures d'ébullition de chaque substance que pour la température identique de 0°.

L'éther iodhydrique $C^4H^{10}I^2$ et la liqueur des Hollandais $C^4H^8Cl^4$ ont des formules chimiques semblables, mais ils diffèrent probablement par l'arrangement de leurs molécules. Le produit de la chaleur spécifique par le poids atomique est à 0°

pour l'éther iodhydrique........	313,7
pour la liqueur des Hollandais..	361,3;

aux températures d'ébullition, le même produit est

pour l'éther iodhydrique........	336,1
pour la liqueur des Hollandais..	407,1.

Ici encore, la différence des deux produits est plus grande lorsqu'on considère les deux corps à la température de leur ébullition respective, que quand on les prend à la même température.

L'essence de térébenthine et le pétrolène sont des hydrogènes carbonés isomères qui ne diffèrent que par la densité de leurs vapeurs, laquelle est deux fois plus grande pour le pétrolène que pour l'essence de térébenthine. Si l'on suppose, pour le moment, aux deux substances la même formule $C^{20}H^{32}$, le produit de la chaleur spécifique par le poids atomique est à 0°

pour l'essence de térébenthine...	698,0
pour le pétrolène.............	709,2;

aux températures d'ébullition,

pour l'essence de térébenthine...	860,8
pour le pétrolène.............	1137,3.

Le produit du poids atomique par la chaleur spécifique à 0° est à peu près le même pour les deux substances, tandis qu'il est très-différent à la température de leur ébullition.

On peut conclure de là que les capacités calorifiques élémentaires des substances liquides volatiles ne suivent pas mieux la loi de Dulong et Petit, quand on les détermine à la température d'ébullition de chaque substance sous une même pression, que lorsqu'on les prend à une température identique. Dans les exemples que j'ai considérés, l'écart est même plus considérable aux températures d'ébullition. Ces exemples sont peu nombreux; j'aurais cherché à les multiplier, si mes premières tentatives m'avaient laissé l'espoir de découvrir quelque relation simple; mais j'ai craint que ces expériences, toujours longues et délicates, ne me fissent perdre beaucoup de temps, et ne m'entraînassent trop loin du but principal de mes recherches.

Si l'on veut se borner à comparer les chaleurs spécifiques moyennes pour les substances isomorphes, on trouve dans mes expériences quelques nouveaux sujets de comparaison. Ainsi, l'éther ordinaire $C^4H^{10}O$ est isomorphe avec l'éther sulfhydrique $C^4H^{10}S$; la chaleur spécifique moyenne est

pour l'éther ordinaire entre... 6° et 32° .... 0,5403; le produit par le poids atomique 249,9
pour l'éther sulfhydrique entre 20° et 70° .... 0,4785; » » 269,2.

De même l'éther chlorhydrique $C^4H^{10}Cl^2$ peut être comparé à l'éther iodhydrique $C^4H^{10}I^2$; on a

pour l'éther chlorhydrique entre — 28° et + 4°,5 ... 0,4276; le produit par le poids atomique 344,5
pour l'éther iodhydrique entre.. — 28° et + 6°,5 ... 0,1597; » » 309,9.

Dans ce dernier cas, les chaleurs spécifiques moyennes sont prises entre les mêmes limites de température. Mais on peut

aussi les comparer entre des températures également éloignées de leurs points d'ébullition, car, à l'aide de la formule de la p. 278, on peut calculer la chaleur spécifique moyenne de l'éther iodhydrique entre des limites quelconques de température. On a alors

pour l'éther chlorhydrique entre — 28° et + 4°,5 ... 0,4276; le produit par le poids atomique 344,5
pour l'éther iodhydrique entre.. 32°,5 et 61°,5 ... 0,1694; » » 328,7.

La différence entre les deux produits est alors moins considérable.

pour la liqueur des Hollandais $C^4H^4Cl^4$ entre 22° et 68° .... 0,3119; produit 385,6
pour l'hydrocarbure de brome $C^4H^8Br^4$ entre 13° et 106° .... 0,1755; » 404,9.

Si l'on veut comparer les chaleurs spécifiques moyennes de ces deux substances pour des écarts égaux de leurs points d'ébullition respectifs, il faut prendre la liqueur des Hollandais entre — 35°,5 et + 57°,5; on a alors

pour la liqueur des Hollandais entre — 35°,5 et 57°,5 .... 0,2970; produit 367,2
pour l'hydrocarbure de brome entre + 13°,0 et 106° .... 0,1755; » 404,9.

Ainsi, dans ce dernier cas, les produits des chaleurs spécifiques par les poids atomiques diffèrent davantage l'un de l'autre, que quand on adopte les chaleurs spécifiques moyennes entre les limites de température où elles ont été déterminées directement par l'expérience.

En résumé, on voit que, pour les substances liquides isomorphes, les produits des chaleurs spécifiques moyennes par les poids atomiques ne s'écartent pas considérablement les uns des autres; mais les différences sont généralement plus grandes que pour les substances solides analogues. Cela tient probablement à ce que leurs dilatations pour des variations égales de température sont aussi plus considérables.

On pouvait espérer que ces produits se rapprocheraient davantage de l'identité, si, au lieu de considérer les *chaleurs spécifiques moyennes* entre des températures variables pour chaque corps, on comparait les *chaleurs spécifiques élémentaires* à des températures identiques, ou même les *chaleurs spécifiques élémentaires* aux températures pour lesquelles la tension de vapeur de chaque substance fait équilibre à la pression ordinaire de l'atmosphère. La discussion à laquelle je viens de me livrer montre qu'il n'en est rien, et que les anomalies observées ne sont même pas en rapport simple avec les variations de volume que les substances éprouvent par la chaleur. On est obligé d'admettre qu'en outre des causes, telles que la dilatation, qui font certainement varier la capacité calorifique d'un même corps avec la température, il en existe d'autres, que nos moyens d'investigation ne sont pas parvenus jusqu'ici à définir, et dont les effets présentent des rapports complexes avec ceux qui sont produits par les phénomènes concomitants que nous avons pu mesurer ou apprécier.

QUATRIÈME PARTIE.

Résumé et conclusions générales.

J'ai jugé nécessaire de développer, avec de grands détails, les méthodes que j'ai suivies pour déterminer la chaleur spécifique des fluides élastiques, et de décrire, avec précision, les appareils qui y ont été appliqués. Les phénomènes calorifiques sont encore peu connus; ils sont souvent profondément modifiés par des changements moléculaires qui ne se manifestent par aucun signe extérieur; et, quand il s'agit des fluides élastiques, l'état de mouvement dans lequel on les observe peut influencer ces phénomènes. On s'exposerait donc à perdre le fruit de ses labeurs, si l'on ne s'attachait à définir, avec le plus grand soin, toutes les circonstances dans lesquelles on a opéré, afin que l'on puisse juger, plus tard, des perturbations apportées par des causes dont l'expérimentateur ne soupçonnait pas l'existence. La description de mes expériences a donc pris de grands développements, et, pour ne pas l'interrompre, je me suis abstenu d'indiquer, successivement, les conséquences générales que je croyais pouvoir en déduire. Je vais les résumer ici.

Variation de la chaleur spécifique des fluides élastiques avec la température.

J'ai cherché à reconnaître si la capacité calorifique de l'air changeait avec sa température, lorsque celle-ci est déterminée sur le thermomètre à air, c'est-à-dire sur sa propre échelle thermométrique. On trouve à la page 108 du mémoire le résumé de toutes les déterminations que j'ai faites sur l'air entre des limites étendues de températures. La chaleur spécifique moyenne a été trouvée

entre	— 30° et	+ 10.....	0,23771
	0	100.....	0,23741
	0	200.....	0,23751.

Ces valeurs sont identiques. Je crois donc pouvoir affirmer que *la chaleur spécifique de l'air atmosphérique ne varie pas sensiblement avec la température, quand celle-ci est déterminée sur le thermomètre à air.*

Le gaz hydrogène nous a présenté la même loi (page 123); mais il n'en est pas de même de l'acide carbonique: la chaleur spécifique moyenne de ce gaz a été trouvée

entre	— 30° et	+ 10.....	0,18427
	10	100.....	0,20246
	10	200.....	0,21692.

Nous en avons déduit pour sa chaleur spécifique élémentaire (page 130)

à 0°.....	0,1870
100	0,2145
200	0,2396.

La capacité calorifique de l'acide carbonique croît donc

rapidement avec la température. On est naturellement porté à attribuer cet accroissement à ce que ce gaz s'éloigne beaucoup de la loi de Mariotte, l'écart étant d'autant plus considérable que la température est plus basse. Il est, en effet, très-probable que cette circonstance, ou les causes qui la déterminent, exercent une influence; mais il est difficile d'admettre qu'elle en soit la seule cause. Dans nos expériences, le gaz carbonique est resté constamment sous la pression ordinaire de l'atmosphère; or, sous cette pression, les écarts, par rapport à la loi de Mariotte, sont peu considérables, même aux températures les plus basses auxquelles nous l'ayons soumis; les variations de ces écarts ne peuvent donc être que très-faibles entre les limites de température où nous avons opéré. D'un autre côté, j'ai montré (t. XXI, page 187) que deux thermomètres à gaz remplis, l'un d'air atmosphérique, l'autre d'acide carbonique, et qui ont été préalablement accordés à 0° et à 100°, marchent sensiblement d'accord pour toutes les autres températures entre 0° et 320°. Donc, dans cette grande étendue de l'échelle thermométrique, les coefficients de dilatation des deux gaz, mesurés par les changements de leurs forces élastiques, varient, sensiblement, suivant les mêmes lois; d'où l'on peut déduire que la loi de compressibilité change, à peu près, de la même manière pour tous deux avec la température. On est obligé d'admettre que le gaz acide carbonique éprouve, à mesure que sa température s'élève, des modifications moléculaires qui font disparaître une grande quantité de chaleur, quoiqu'elles ne manifestent que faiblement leur existence par les variations qu'elles font subir aux lois d'élasticité et de dilatation.

Il est probable que les autres gaz qui s'écartent beaucoup de la loi de Mariotte et la plupart des vapeurs présentent des variations, dans leur capacité calorifique, analogues à celles que nous avons rencontrées pour l'acide carbonique, et il eût été d'un haut intérêt de le constater par des expériences directes. Malheureusement, les procédés que j'ai appliqués aux gaz sont d'une exécution très-pénible pour ceux dont la préparation en grand présente des difficultés pratiques. Quant aux vapeurs, il est difficile d'opérer entre des limites de température assez différentes pour pouvoir constater, avec certitude, les variations de leur capacité calorifique. Néanmoins, comme ce sujet me paraît d'une haute importance théorique, je me propose d'y revenir dans un prochain travail, où j'emploierai une autre méthode qui donne moins exactement que l'ancienne la valeur absolue de la capacité calorifique d'un gaz, mais qui se prête très-bien à mettre en évidence les variations qu'elle subit avec la température.

Quoi qu'il en soit, les variations notables que la chaleur spécifique de certains gaz éprouve avec la température compliquent singulièrement l'étude des phénomènes calorifiques de ces fluides. On ne peut plus se contenter de déterminer une chaleur spécifique moyenne entre deux températures quelconques; il est nécessaire d'en déterminer plusieurs dans des parties différentes de l'échelle thermométrique, ou mieux de déterminer la chaleur spécifique moyenne précisément entre les limites de température où l'on a besoin de l'appliquer. Il est même à craindre que des variations, déjà si notables pour un gaz qui, tel que l'acide carbonique, est encore très-éloigné de sa liquéfaction aux températures les plus bas-

ses auxquelles on l'ait soumis, ne soient bien plus considérables encore pour les vapeurs, surtout dans les premiers degrés au-dessus de leur liquéfaction. Au reste, on trouvera, dans un des mémoires suivants, beaucoup d'expériences que j'ai faites sur quelques vapeurs pour résoudre cette importante question.

Chaleur spécifique des gaz sous diverses pressions.

J'ai décrit, dans la deuxième partie de mon mémoire (page 205), des expériences dont le but était de reconnaître si la chaleur spécifique d'un gaz, rapportée à son poids, varie avec sa densité. Des expériences nombreuses sur l'air atmosphérique et sur le gaz hydrogène démontrent que si une variation de cette nature existe pour ces gaz, elle est tellement faible qu'on n'a pas réussi à la constater en faisant varier la densité de 1 à 12. Je ne suis même pas parvenu à reconnaître, avec certitude, une variation dans la capacité calorifique de l'acide carbonique, dont j'ai changé la densité depuis 1 jusqu'à 8. Je crois donc pouvoir conclure que *la chaleur spécifique des gaz permanents ne dépend que de leur poids, et qu'elle est indépendante du volume qu'ils occupent.*

Il est probable, néanmoins, que cette loi cesse d'être vraie, au moins pour l'acide carbonique et les gaz qui s'écartent beaucoup de la loi de Mariotte, aux températures très-basses. Je montrerai dans un autre mémoire jusqu'à quel point elle s'applique aux vapeurs.

La loi que je viens d'énoncer est remarquable, parce qu'elle démontre que la capacité calorifique des gaz dépend principalement des particules matérielles qui les composent,

et qu'elle est indépendante de la distance plus ou moins grande qui les sépare. On explique ainsi la constance que nous avons reconnue à la capacité calorifique des gaz qui suivent sensiblement la loi de Mariotte; mais on se rend compte difficilement de l'accroissement rapide que subit la chaleur spécifique de l'acide carbonique. Il faut admettre, comme je l'ai d'ailleurs indiqué plus haut, que ce gaz subit, dans la position relative de ses particules, des changements successifs qui absorbent des quantités notables de chaleur, sans déterminer des accroissements correspondants de volume.

Relation entre les chaleurs spécifiques des fluides élastiques et leurs densités ou leurs poids atomiques.

J'ai dû chercher si la chaleur spécifique des fluides élastiques présente un rapport simple avec leur densité ou avec leur poids atomique, et s'il existe une relation assignable entre la capacité calorifique d'un fluide élastique composé et celles des éléments qui le constituent. Les lois très-simples que les physiciens ont cru reconnaître sur les gaz dans un examen superficiel, telles que l'égalité de dilatation pour une même variation de température, et une loi identique de compressibilité, les ont portés à admettre que c'était sous cet état physique des corps que les lois générales se présentaient sous leur forme la plus simple. Nous allons voir jusqu'à quel point cette présomption est confirmée par l'expérience. Nous étudierons, successivement, les gaz simples, puis les gaz composés qui présentent un même mode de condensation.

Gaz simples.

L'hydrogène, l'oxygène, l'azote et le chlore sont les seuls corps simples qui soient gazeux à la température ordinaire de nos climats. Tous les autres sont solides ou liquides, et ne prennent l'état aériforme qu'à des températures plus ou moins élevées. Parmi ces derniers, le brome, seul, bout à une température assez basse pour qu'il soit possible de déterminer la chaleur spécifique de sa vapeur avec quelque précision. Voici les valeurs que j'ai trouvées pour la capacité calorifique de ces fluides élastiques.

NOMS DES SUBSTANCES.	CHALEUR SPÉCIFIQUE		DENSITÉ ADMISE.
	EN POIDS.	EN VOLUME.	
Oxygène	0,21751	0,24049	1,1056
Azote	0 24380	0 23680	0 9713
Hydrogène	3 40900	0 23590	0 0692
Chlore	0 12099	0 29615	2 4502
Brome	0 05552	0 30400	5 4772

Les trois gaz permanents, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote ont sensiblement la même chaleur spécifique sous des volumes égaux; ce qui revient à dire que *leurs chaleurs spécifiques rapportées à un même poids sont en raison inverse des densités ou des poids atomiques.* Néanmoins, la chaleur spécifique en volume de ces gaz n'est pas rigoureusement la même; elle paraît augmenter sensiblement avec la densité;

mais cela peut tenir aussi aux anomalies que ces gaz présentent par rapport à la loi de Mariotte. On sait que l'hydrogène se comprime un peu moins que ne l'exige cette loi, tandis que les deux autres gaz se contractent davantage; la chaleur spécifique du gaz serait alors d'autant plus considérable que sa compressibilité serait plus grande.

On ne retrouve plus, pour le gaz chlore et pour la vapeur de brome, l'égalité de capacité calorifique en volume que nous avons constatée, très-approximativement, sur les trois gaz permanents; car la chaleur spécifique en volume du chlore est 0,296, et celle de la vapeur de brome 0,304, tandis que celle de l'azote n'est que 0,2368. Les chaleurs spécifiques en volume du chlore et du brome gazeux diffèrent peu l'une de l'autre, mais elles sont beaucoup plus grandes que celles des trois gaz permanents. En présence de ce fait, il n'est pas possible d'énoncer cette loi : *la capacité calorifique de tous les gaz simples est la même pour des volumes égaux, et sous la même pression.* Il est probable que cette loi se vérifierait rigoureusement pour les gaz simples qui suivraient exactement la loi de Mariotte; mais c'est là un cas fictif, car nous ne connaissons aucun gaz qui y satisfasse complétement. Les trois gaz permanents, hydrogène, azote et oxygène, s'en écartent déjà très-sensiblement; aussi leurs chaleurs spécifiques, en volume, présentent-elles des différences sensibles. Mais, aussitôt qu'un gaz s'éloigne beaucoup de la loi de Mariotte, comme cela est probable pour le chlore et pour la vapeur de brome, la capacité calorifique, en volume, éprouve un changement considérable, qui n'est pas en rapport avec les anomalies que le gaz présente dans sa compressibilité.

Comme les expériences sur le chlore et sur la vapeur de brome offrent des difficultés spéciales, on pourrait craindre que les anomalies qu'ils présentent ne soient qu'apparentes, et dues à des erreurs d'expériences. Je vais démontrer qu'il ne peut pas en être ainsi. Il suffit de faire voir que toutes les causes d'erreur assignables aujourd'hui ont dû diminuer la capacité calorifique du fluide élastique, par conséquent amoindrir l'anomalie que nous avons signalée. En effet, l'expérience ne pourrait donner une valeur trop forte pour la chaleur spécifique du chlore, que si une portion de ce gaz, après avoir traversé le calorimètre, n'avait pas été absorbée par les appareils destinés à le recueillir. Cette supposition n'est pas admissible; car si une très-petite portion de chlore avait échappé à ces appareils, elle se serait dégagée dans l'atmosphère du laboratoire, et aurait immédiatement manifesté sa présence par l'odeur énergique qui caractérise ce gaz. Or, on n'a rien reconnu de semblable, malgré l'attention toute spéciale qu'on y a apportée.

Il est, au contraire, facile d'énumérer diverses circonstances qui ont pu faire trouver trop petite la chaleur spécifique du chlore. Ainsi, on n'a pas réussi à produire un dégagement de chlore assez abondant, pour obtenir, à travers les appareils, la vitesse du courant gazeux qui donne pour la chaleur spécifique sa valeur maximum. La plus grande vitesse obtenue dans nos expériences donnait $7^{gr},57$ de chlore par minute, qui correspondent en volume à $3^{gr},10$ d'air; or, nous avons vu (tableau de la page 98) que, pour cette vitesse du courant d'air, la chaleur spécifique de l'air n'était trouvée que de 0,2334, au lieu de 0,2375. Si cette circonstance a agi d'une manière semblable pour le chlore, comme cela est

probable, la chaleur spécifique trouvée pour ce dernier gaz doit être augmentée dans le rapport $\frac{0,2375}{0,2334}$.

De plus, le calorimètre en platine dont on s'est servi pour le chlore a donné, constamment, pour l'air une chaleur spécifique moindre que le calorimètre en laiton; savoir 0,2356, au lieu de 0,2375. J'ai déjà dit (page 156) que cette circonstance tenait à ce que le serpentin en platine n'avait pas un développement suffisant pour dépouiller le gaz qui le traverse de tout son excédant de chaleur. La chaleur spécifique que nous avons obtenue pour le chlore devrait donc être augmentée encore, par cette cause, dans le rapport de $\frac{0,2375}{0,2356}$. En tenant compte de ces deux corrections, la chaleur spécifique du chlore en poids devient 0,1241, et en volume 0,3041.

On peut avoir quelques doutes sur la valeur que nous avons trouvée pour la chaleur spécifique de la vapeur de brome, parce qu'on a obtenu dans chaque expérience calorimétrique, à la fois, la chaleur spécifique du brome à l'état de vapeur, sa chaleur latente de vaporisation, et la chaleur spécifique du liquide; de sorte que la chaleur spécifique de la vapeur a été déduite, en définitive, d'un excédant de chaleur peu considérable. On n'a pas à craindre qu'une portion notable de la vapeur de brome ait traversé le calorimètre sans se condenser, à cause de la grande pesanteur spécifique de cette vapeur, qui rend sa condensation très-facile; d'ailleurs la plus petite quantité de vapeur, échappée du calorimètre, aurait été immédiatement reconnue à son odeur.

Mais il convient de faire ici une remarque importante, qui trouvera fréquemment son application dans ce qui suit.

L'air atmosphérique, les gaz hydrogène et oxygène, ont été mesurés, *au volume,* sous des pressions plus ou moins considérables. Mais, comme on a déterminé, directement, les lois de leur compressibilité, afin de pouvoir tenir compte des écarts par rapport à la loi de Mariotte, et que l'on connaît d'ailleurs leur coefficient de dilatation sous diverses pressions, on a pu déterminer exactement, par le calcul, le volume que ces gaz auraient occupé à 0^0 et sous la pression de $0^m,760$. De plus, les densités adoptées pour passer des volumes aux poids sont déduites d'expériences directes, exécutées avec le plus grand soin, (t. XXI, pages 135 et suivantes). On est donc certain, sous ce rapport, que les valeurs relatives de la chaleur spécifique, rapportée au volume, ou au poids, sont parfaitement exactes pour ces trois gaz. Mais il n'en est pas de même pour les gaz chlore et brome: *leur chaleur spécifique a été déterminée directement par rapport à leur poids;* et, pour pouvoir calculer leur chaleur spécifique par rapport au volume, il faut connaître leurs densités à l'état de gaz, dans les conditions de température et de pression où ces fluides élastiques se trouvaient dans nos appareils. Or, je ne pense pas que les déterminations de ces densités, qui ont été faites jusqu'ici, offrent des garanties suffisantes d'exactitude; elles ont suffi au but unique que l'on avait en vue, de fixer la composition en volumes des composés gazeux auxquels ces corps simples donnent naissance; mais elles ne peuvent inspirer aucune confiance pour des recherches délicates de physique, ne serait-ce que parce qu'elles ont été faites dans des circonstances mal définies, et souvent très-différentes de celles dans lesquelles on est obligé de les appliquer. Il est clair qu'il faut connaître *la densité réelle*

39.

dans chaque circonstance, et celle-ci diffère souvent considérablement de celle que l'on calcule, en appliquant des lois, admises par une extension gratuite, à une *densité théorique* déduite de considérations chimiques, et qui n'a été vérifiée que par des expériences douteuses. Il serait nécessaire de déterminer, *expérimentalement*, ces densités pour des températures très-diverses, au moins entre les limites de température où nous avons obtenu les chaleurs spécifiques des gaz et des vapeurs. Il est évident que nos expériences calorimétriques ne dépendent pas seulement d'éléments déterminés dans des circonstances uniques, mais qu'il est nécessaire de les connaître, dans les conditions où le gaz pénètre dans le calorimètre, et dans celles où il en sort. Lorsqu'il s'agit d'une vapeur qui se condense complétement dans le calorimètre, il suffit de connaître avec précision celles qui se rapportent aux circonstances dans lesquelles la vapeur arrive au calorimètre. Or, les physiciens se feront facilement une idée du travail énorme qu'il faudra faire pour réunir tous ces éléments pour les divers corps, et des difficultés presque insurmontables que l'on y rencontrera. J'ai dû l'ajourner à l'époque où je m'occuperai, d'une manière spéciale, de la densité des fluides aériformes, gaz et vapeurs, saturées ou suréchauffées.

J'ai adopté provisoirement, pour le chlore et la vapeur de brome, les *densités théoriques*, telles qu'on les déduit des considérations chimiques et des équivalents adoptés pour ces corps; et c'est à l'aide de ces densités théoriques que j'ai transformé les chaleurs spécifiques en poids, trouvées expérimentalement, en chaleurs spécifiques au volume. Il est possible que les densités réelles, dans les conditions où nous avons expéri-

menté, soient très-différentes de ces densités théoriques; mais il est probable, d'après ce que nous savons jusqu'ici sur les fluides élastiques qui s'écartent beaucoup de la loi de Mariotte, que les densités réelles sont plus fortes que les densités théoriques, et alors les anomalies que nous avons constatées dans les chaleurs spécifiques du chlore et du brome gazeux, par rapport à celles des gaz permanents, hydrogène, azote et oxygène, seraient plus considérables encore que nous ne l'avons indiqué.

Je crois donc pouvoir conclure que la loi énoncée par plusieurs physiciens, d'après laquelle *les chaleurs spécifiques des gaz simples rapportés au même volume seraient identiques*, ne peut être considérée que comme une loi idéale, qui s'appliquerait, peut-être, à des gaz suivant des lois uniformes de compressibilité et de dilatation, mais qui, par le fait, ne se vérifie pas sur les gaz constitués comme ils le sont réellement dans les circonstances où nous sommes obligés de les étudier. Or, cette loi était une extension naturelle de la loi énoncée par Dulong et Petit sur la chaleur spécifique des corps simples solides; et les idées que l'on s'était faites généralement sur la constitution des fluides élastiques devaient faire supposer que cette loi se vérifierait avec une bien plus grande précision sur ces derniers corps. Nous venons de voir qu'il n'en est rien, et l'on peut dire, avec bien plus de raison, que les lois sont en général plus compliquées pour les fluides élastiques, quand on les considère dans leur ensemble, que pour les corps solides ou liquides, parce que les éléments dont elles dépendent subissent des variations absolues beaucoup plus considérables dans les premiers que chez les derniers. Par exemple, la loi de Ma-

riotte, qui consiste à dire que les volumes d'un corps sont en raison inverse des pressions qu'il supporte, se vérifie beaucoup plus exactement sur les corps solides et liquides que sur les gaz; parce que, dans les limites restreintes de pression que nous pouvons produire et mesurer, les variations de volume des solides et des liquides sont très-faibles, tandis que celles des gaz sont très-considérables. L'élasticité du corps, qui s'oppose à la diminution de son volume, peut être considérée comme une fonction de la diminution de volume Δv; cette fonction, quelle que soit d'ailleurs sa nature, peut être développée en une série suivant les puissances croissantes de Δv :

$$A\Delta v + B\Delta v^2 + C\Delta v^3 + \ldots$$

Si la quantité Δv est très-petite par rapport à nos moyens d'observation, et c'est ce qui arrive pour les corps solides et liquides, nos expériences ne nous permettront de déterminer que le premier terme $A\Delta v$ de la série, lequel exprime la loi de Mariotte; mais si les quantités Δv sont au contraire considérables, comme cela se réalise pour les fluides élastiques, nos expériences nous permettront de déterminer la somme d'un nombre plus ou moins considérable de termes suivants, laquelle constituera l'anomalie par rapport à la loi de Mariotte. En un mot, l'étendue des pressions entre lesquelles nous pouvons opérer est relativement très-petite pour les corps solides et liquides, et au contraire considérable pour les fluides élastiques.

Chaleurs spécifiques des gaz composés.

Les considérations que je viens d'exposer au sujet des gaz

simples doivent faire pressentir qu'il sera difficile d'énoncer, sur les chaleurs spécifiques des gaz composés, des lois qui soient vérifiées par l'expérience. Les exemples que l'on peut citer sur chaque mode de condensation sont peu nombreux, et se rapportent, le plus souvent, à des fluides élastiques dont la compressibilité s'écarte beaucoup de la loi de Mariotte. Quoi qu'il en soit, je vais passer en revue les principaux modes de condensation.

Gaz composés à volumes égaux, sans condensation.

Les gaz qui comportent ce mode de composition, et dont j'ai déterminé la chaleur spécifique, se réduisent à trois. Ce sont le deutoxyde d'azote, l'oxyde de carbone et l'acide chlorhydrique. Voici les résultats obtenus :

NOMS DES SUBSTANCES.	CHALEUR SPÉCIFIQUE		DENSITÉ
	EN POIDS.	EN VOLUME.	ADMISE.
Deutoxyde d'azote	0,2317	0,2406	1,0384
Oxyde de carbone	0 2450	0 2370	0 9673
Acide chlorhydrique	0 1852	0 2333	1 2596

Pour les deux premiers gaz, la chaleur spécifique a été déterminée directement au volume; et la chaleur spécifique au poids a été calculée en admettant les densités théoriques, qui probablement diffèrent peu des densités réelles, parce que ces gaz s'écartent peu de la loi de Mariotte. Quant à l'acide chlorhydrique, l'expérience directe a donné sa capacité calorifique par rapport au poids, et la capacité rappor-

tée au volume a été calculée en admettant la densité théorique, telle qu'on la déduit des compositions chimiques. Il est possible, d'après cela, que la chaleur spécifique en volume soit un peu trop faible, si la densité réelle est plus forte que la densité théorique. Il faut remarquer, en outre, que l'expérience ayant été faite avec le calorimètre en platine, la chaleur spécifique trouvée doit être multipliée par $\frac{0,2375}{0,2356}$, pour devenir comparable à celles des deux autres gaz qui ont été déterminées à l'aide du calorimètre en laiton. Par cette dernière correction, la chaleur spécifique de l'acide chlorhydrique devient 0, 2352.

Les chaleurs spécifiques en volume de ces trois gaz composés diffèrent donc très-peu; elles sont aussi sensiblement égales à celles que nous avons trouvées pour les trois gaz simples, hydrogène, azote et oxygène.

On peut donc dire que *les gaz simples et les composés qui résultent de la combinaison de volumes égaux sans condensation, ont la même chaleur spécifique sous le même volume, lorsque ces gaz satisfont à très-peu près à la loi de Mariotte.* Il est important de remarquer que le deutoxyde d'azote est le seul de ces gaz qui soit formé par des éléments gazeux. L'oxyde de carbone renferme un seul gaz permanent, l'oxygène; mais le carbone est un élément absolument fixe dont on n'a pu déterminer la densité à l'état gazeux. Si la loi que je viens d'énoncer était établie avec certitude, on pourrait en conclure que la vapeur de carbone a bien réellement la densité que les chimistes lui supposent. Quant à l'acide chlorhydrique, l'un de ses éléments, le chlore, ne rentre pas dans la loi que je viens d'énoncer; il est remar-

quable que l'anomalie présentée par le gaz à l'état isolé ne se retrouve plus dans ses composés.

Gaz composés résultant de la combinaison d'un volume d'un gaz et de deux volumes de l'autre gaz, les trois volumes s'étant condensés en deux.

Les fluides élastiques qui présentent ce mode de composition sont assez nombreux parmi ceux dont j'ai déterminé la chaleur spécifique, si l'on y comprend les vapeurs. Mais ceux qui sont gazeux à la température ordinaire s'écartent tous notablement de la loi de Mariotte, et il est probable qu'il en est de même pour les vapeurs.

NOMS DES SUBSTANCES.	CHALEUR SPÉCIFIQUE		DENSITÉ ADMISE.
	EN POIDS.	EN VOLUME.	
Acide carbonique	0,2169	0,3307	1,5201
Protoxyde d'azote	0 2262	0 3447	I 5241
Vapeur d'eau	0 4805	0 2989	0 6219
Acide sulfureux	0 1544	0 3414	2 2113
Acide sulfhydrique	0 2432	0 2857	1 1747
Sulfure de carbone	0 1569	0 4122	2 6258

Parmi ces corps, il n'y en a que deux, le protoxyde d'azote et la vapeur d'eau, dont les deux éléments soient gazeux à la température ordinaire et aient pu être soumis à une détermination directe de leur chaleur spécifique; trois autres, l'acide carbonique, l'acide sulfureux et l'acide sulfhydrique,

renferment un seul élément gazeux ; enfin les deux éléments du sulfure de carbone sont solides à la température ordinaire, et l'on n'a pas pu déterminer leur chaleur spécifique à l'état de gaz.

L'acide carbonique est le seul gaz de cette série pour lequel on possède tous les éléments nécessaires pour calculer sa chaleur spécifique soit au poids, soit au volume. La quantité de gaz soumise à chaque expérience calorimétrique était mesurée par son volume sous une pression connue; mais comme on connaît exactement la loi de sa compressibilité, son coefficient de dilatation sous diverses pressions, et sa densité réelle sous la pression de $0^{m},760$, on a pu calculer avec certitude soit sa chaleur spécifique rapportée au volume, soit celle qui se rapporte au poids. Mais la chaleur spécifique de l'acide carbonique augmente rapidement avec la température, ainsi que nous l'avons dit plus haut. Quelle est celle de ces chaleurs spécifiques que nous devons admettre dans la discussion actuelle?

Nous connaissons pour le protoxyde d'azote la loi de sa compressibilité; mais nous n'avons déterminé *directement* ni son coefficient de dilatation sous diverses pressions, ni sa densité réelle. Nous avons admis sa densité théorique, qui est probablement un peu plus faible que sa densité réelle, car ce gaz s'écarte de la loi de Mariotte à peu près autant que le gaz acide carbonique. Il reste, par ce fait, un peu d'incertitude sur les valeurs de la chaleur spécifique en poids ou en volume que nous avons indiquées plus haut. De plus, il est probable que la chaleur spécifique du protoxyde d'azote varie notablement avec la température.

Les chaleurs spécifiques de la vapeur d'eau, des gaz sul-

fureux et sulfhydrique et de la vapeur de sulfure de carbone ont été déterminées directement d'après leur poids; mais, pour pouvoir calculer leur chaleur spécifique en volume, il faudrait connaître leurs densités réelles dans les circonstances de température et de pression où ils ont pénétré dans l'appareil calorimétrique. Ces éléments nous manquent complétement. En outre, il est bien probable, si l'acide carbonique présente des variations si considérables dans sa capacité calorifique à de si grandes distances de son point de liquéfaction, que des variations analogues doivent se rencontrer sur des gaz beaucoup plus faciles à liquéfier, comme l'acide sulfhydrique et l'acide sulfureux, et surtout pour des substances telles que la vapeur d'eau et la vapeur de sulfure de carbone, que l'on ne peut étudier qu'à des températures moins éloignées de leur liquéfaction. Il reste, d'ailleurs, pour ces dernières substances, la même incertitude sur la densité réelle de leurs vapeurs.

Les chaleurs spécifiques en volume de la plupart des fluides élastiques qui composent ce troisième groupe présentent donc encore de l'incertitude, parce que nous ne connaissons pas certains éléments qui sont indispensables pour les déduire des résultats immédiats des expériences. Mais, lors même que nous les connaîtrions avec précision dans les conditions où nos expériences ont été faites, nous ne serions pas moins embarrassés si ces chaleurs spécifiques varient notablement avec la température, parce qu'il nous est impossible, dans l'état actuel de nos connaissances, de décider pour quelle température il faut les comparer. Il est probable que la chaleur spécifique des fluides élastiques n'augmente pas indéfiniment avec la température, mais qu'elle tend vers une li-

mite qui est probablement celle à partir de laquelle le gaz se comporte comme les gaz permanents hydrogène, azote et oxygène. Mais il est bien difficile de le décider par des expériences directes, surtout pour les vapeurs dont l'état aériforme ne peut être étudié, le plus souvent, qu'à partir de températures déjà élevées. L'acide carbonique nous a prouvé, d'ailleurs, que l'accroissement de capacité calorifique d'un gaz peut continuer, même à plus de 200° au-dessus de son point de liquéfaction.

Ces considérations doivent nous laisser peu d'espoir de trouver des relations simples entre les capacités calorifiques des fluides élastiques qui forment ce groupe de gaz composés. Les chaleurs spécifiques en volume de tous ces gaz sont plus considérables que celles des gaz simples ou des composés à volumes égaux de gaz simples sans condensation; mais elles présentent entre elles des différences trop grandes pour qu'on puisse énoncer une loi analogue à celle que nous avons émise pour ces derniers gaz. Évidemment, lorsque la compressibilité d'un gaz s'éloigne beaucoup de celle des gaz permanents, les particules sont dans des conditions mécaniques différentes, qui se modifient continuellement avec la température, en se rapprochant de celles des gaz permanents. Ces modifications exercent une influence sur la capacité calorifique du fluide, qui devient elle-même variable avec la température en convergeant probablement vers une valeur limite qui appartient au gaz lorsqu'il se comporte comme les gaz permanents auxquels nous voulons le comparer. C'est cette valeur limite qu'il nous importerait de connaître; mais nous ne voyons aucun moyen pratique de la déterminer.

Gaz d'une composition plus complexe que les précédents.

Parmi les gaz et les vapeurs qui présentent des modes de composition différents de ceux que nous venons de passer en revue, il y en a très-peu que l'on puisse regarder comme ayant des constitutions moléculaires semblables, et dont on puisse comparer les capacités calorifiques sous ce rapport. Il n'y en a aucun dont on connaisse avec certitude les densités réelles dans les conditions de température et de pression qui se sont réalisées dans nos expériences, et la loi de compressibilité n'a été déterminée que pour un très-petit nombre de composés gazeux à la température ordinaire. Je me bornerai donc à inscrire ces fluides élastiques les uns à la suite des autres, en rapprochant ceux qui présentent des constitutions analogues.

NOMS DES SUBSTANCES.	FORMULES.	NOMBRE de volumes de VAPEUR.	DENSITÉ THÉORIQUE.	CHALEUR SPÉCIFIQUE	
				EN POIDS.	EN VOLUME.
Hydrogène protocarboné..	C^2H^8	4	0,5527	0,5929	0,3277
Chloroforme.............	$C^2H^2Cl^6$	4	4 1244	0 1567	0 6461
Hydrogène bicarboné.....	C^4H^8	4	0 9672	0 4040	0 4160
Ammoniaque.............	Az^2H^6	4	0 5894	0 5084	0 2996
Benzine.................	$C^{12}H^{12}$	4	2 6942	0 3754	1 0114
Essence de térébenthine...	$C^{20}H^{32}$	4	4 6978	0 5061	2 3776
Esprit de bois...........	$C^2H^8O^2$	4	1 1055	0 4580	0 5063
Éther...................	$C^4H^{10}O$	2	2 5573	0 4797	1 2266
Éther sulfhydrique.......	$C^4H^{10}S$	2	3 1101	0 4008	1 2466
Éther chlorhydrique......	$C^4H^{10}Cl^2$	4	2 2269	0 2738	0 6096
Éther bromhydrique......	$C^4H^{10}Br^2$	4	3 7058	0 1896	0 7026
Liqueur des Hollandais...	$C^4H^8Cl^2$	4	3 4174	0 2293	0 7836
Acétone.................	C^3H^6O	2	2 0036	0 4125	0 8264
Éther acétique...........	$C^4H^{10}O.C^4H^6O^3$	4	3 0400	0 4008	1 2184
Chlorure de silicium......	$SiCl^6$	3 (?)	5 8833	0 1322	0 7778
Chlorure phosphoreux....	$PhCl^6$	4	4 7464	0 1347	0 6395
Chlorure arsénieux.......	$AsCl^6$	4	6 2667	0 1122	0 7034
Bichlorure de titane......	$TiCl^4$	2	6 6402	0 1290	0 8564
Bichlorure d'étain.......	$SnCl^4$	2	8 9654	0 0939	0 8416

Voyons maintenant si la loi qui consisterait à dire que *les chaleurs spécifiques en volume des composés gazeux, de formule chimique semblable, sont égales,* est vérifiée par les exemples que l'on peut déduire de ce tableau.

L'éther, $C^4H^{10}O$, a la même formule chimique que l'éther sulfhydrique, $C^4H^{10}S$; les chaleurs spécifiques en volume de leurs vapeurs diffèrent très-peu, car celle de l'éther sulfhydrique est 1,2466, tandis que celle de l'éther est 1,2266.

On peut en dire autant du bichlorure d'étain, Sn Cl^4, comparé au bichlorure de titane, Ti Cl^4; car la chaleur spécifique de vapeur en volume est pour le premier 0,8564, et 0,8416 pour le second.

Les chaleurs spécifiques en volume des chlorures phosphoreux, Ph Cl^6, et arsénieux, As Cl^6, présentent une plus grande différence, car celle du chlorure phosphoreux est 0,6395, et celle du chlorure arsénieux est 0,7034.

L'éther chlorhydrique, $C^4H^{10}Cl^2$, et l'éther bromhydrique, $C^4H^{10}Br^2$, s'écartent encore davantage de la loi que nous avons énoncée; car les chaleurs spécifiques en volume de ces deux vapeurs sont 0,6096 et 0,7026.

Enfin, l'hydrogène protocarboné C^2H^8, et le chloroforme $C^2H^2Cl^6$ qui en dérive par simple substitution de 6 atomes de chlore à la place de 6 atomes d'hydrogène, constituent une anomalie complète par rapport à la loi; car la chaleur spécifique 0,6461 du chloroforme est sensiblement le double de celle 0,3277 de l'hydrogène protocarboné. Il est vrai de dire que j'ai quelques doutes sur l'exactitude de ces deux capacités calorifiques, car on n'a jusqu'ici aucun procédé certain pour préparer ces corps à l'état de pureté, surtout quand on en a besoin d'une quantité un peu considérable.

Les substances que je viens d'énumérer sont les seules, parmi celles que j'ai pu soumettre à mes expériences, qui se prêtent à une comparaison de cette nature. On voit qu'elles présentent des anomalies nombreuses par rapport à la loi hypothétique que j'ai énoncée. Je ne crois pas que ces anomalies puissent être produites par des erreurs d'expériences, malgré les grandes difficultés que celles-ci présentent. Je pense qu'il est plus exact de les attribuer aux perturbations

que les changements de température déterminent dans les groupements moléculaires de la plupart des fluides élastiques, en faisant varier incessamment les quantités de chaleur nécessaires pour déterminer une même élévation de température.

On a souvent donné de la fluidité élastique des corps une définition abstraite, et pour ainsi dire mathématique, en disant qu'un fluide complétement élastique est celui pour lequel les volumes qu'il occupe sont toujours inversement proportionnels aux pressions qu'il supporte, et pour lequel les changements de volume opérés par une élévation constante de la température forment toujours une fraction constante du volume primitif, quelles que soient les pressions supportées par le fluide et la partie de l'échelle thermométrique dans laquelle on opère. On définit ainsi un état idéal auquel on peut comparer les fluides élastiques que la nature nous présente. Aucun des gaz que nous connaissons ne satisfait rigoureusement à ces conditions; ceux que l'on regarde comme les plus permanents s'en écartent sensiblement, même pour les plus faibles variations de pression, et les fluides élastiques plus facilement liquéfiables, surtout ceux qui possèdent une grande densité de vapeur, montrent des écarts considérables.

Il est possible que cette définition abstraite de l'état gazeux parfait entraîne, comme conséquence nécessaire, que la capacité calorifique soit la même, sous le même volume, pour tous les fluides élastiques de même constitution chimique, et que la capacité calorifique d'un composé gazeux doit présenter, avec celles des gaz simples qui le constituent, un rapport simple dépendant uniquement de la condensa-

tion que ces derniers ont subie dans la combinaison. Malheureusement, il nous est bien difficile de vérifier ces lois théoriques par l'expérience. Les gaz permanents, qui s'écartent très-peu de la loi de Mariotte, et par suite de la définition théorique, sont, en effet, les seuls dont les capacités calorifiques en volume suivent à peu près la loi énoncée. Ce sont, pour les gaz simples, l'hydrogène, l'azote et l'oxygène, et, pour les gaz composés, l'oxyde de carbone, le deutoxyde d'azote et l'acide chlorhydrique, qui résultent de la combinaison de volumes égaux de gaz simples, sans condensation. Les autres gaz et vapeurs, qui présentent un mode de condensation plus complexe, montrent tous des écarts plus considérables de la loi théorique de l'élasticité, et l'on n'y reconnaît plus la loi des capacités calorifiques. Il est possible que cette dernière loi se vérifiât encore sur ces gaz si l'on opérait à des températures assez élevées pour qu'ils jouissent d'une élasticité semblable à celle des gaz permanents; mais alors il faut admettre que les écarts de la loi d'élasticité produisent dans les capacités calorifiques des changements beaucoup plus considérables, qui empêchent de rien décider à cet égard.

Il est inutile de chercher si les chaleurs spécifiques en volume des gaz composés présentent des relations simples avec celles de leurs éléments gazeux constituants; il est clair que les anomalies seront du même ordre que celles que nous avons reconnues dans les chaleurs spécifiques des composés semblables.

Nous allons comparer les chaleurs spécifiques *en poids* des gaz composés, avec celles de leurs éléments. Les seuls corps simples dont nous ayons pu déterminer directement

la capacité calorifique à l'état de fluide élastique, sont :

Hydrogène...	3,4090
Oxygène.....	0 2175
Azote........	0 2438
Chlore.......	0 1210
Brome.......	0 0555.

Les gaz composés, formés par ces éléments, dont nous avons déterminé la chaleur spécifique, sont l'eau, le protoxyde d'azote, le deutoxyde d'azote, l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique. Nous admettrons, comme précédemment, que *chaque élément apporte sa chaleur spécifique propre dans la combinaison,* de telle sorte que *la capacité calorifique en poids du composé soit égale à la somme des capacités des éléments composants.* Nous comparerons la chaleur spécifique du composé, calculée d'après cette loi, à celle que l'expérience a donnée. Nous aurons ainsi :

NOMS DES SUBSTANCES.	CHALEUR SPÉCIFIQUE	
	CALCULÉE D'APRÈS LA LOI.	TROUVÉE PAR L'EXPÉRIENCE.
Vapeur d'eau..	0,5721	0,4805
Protoxyde d'azote................................	0 2342	0 2262
Deutoxyde d'azote................................	0 2297	0 2317
Ammoniaque.......................................	0 8025	0 5084
Acide chlorhydrique..............................	0 2114	0 1852

Le protoxyde et le deutoxyde d'azote sont les seuls pour lesquels la chaleur spécifique en poids, trouvée par l'expérience, diffère peu de celle que l'on calcule d'après l'hypothèse énoncée; tous les autres présentent des différences

tellement considérables qu'on ne peut pas hésiter à déclarer l'hypothèse inexacte. Néanmoins, nous allons chercher à l'appliquer à quelques autres gaz composés, dont nous avons déterminé la chaleur spécifique par expérience, parce qu'elle nous permettra de calculer, avec quelque vraisemblance, la chaleur spécifique, à l'état de gaz, de quelques éléments qui n'ont pas pu être étudiés dans cet état. Ainsi l'expérience nous a montré que la chaleur spécifique en poids du gaz oxyde de carbone est 0,2450. Nous admettrons, avec tous les chimistes, que ce gaz est formé de volumes égaux d'oxygène et de vapeur de carbone, sans condensation; de plus, nous supposerons que sa capacité calorifique présente, avec celles de ses éléments constituants, la relation posée par l'hypothèse précédente, et qui s'est vérifiée sur le deutoxyde d'azote, ayant la même condensation et la même loi d'élasticité que l'oxyde de carbone. Nous en déduirons que la chaleur spécifique en poids de la vapeur de carbone, dans les circonstances où elle se comporte comme un gaz permanent, est 0,23033.

Partant de cette valeur de la chaleur spécifique de la vapeur de carbone, et de celles que nous avons trouvées directement pour les gaz simples; nous fondant d'ailleurs sur la loi hypothétique précédemment énoncée, nous pouvons calculer les capacités calorifiques en poids d'un grand nombre de substances à l'état aériforme, et les comparer à celles que l'expérience a données. Nous aurons ainsi :

NOMS DES SUBSTANCES	CHALEUR SPÉCIFIQUE	
	CALCULÉE D'APRÈS LA LOI.	TROUVÉE PAR L'EXPÉRIENCE.
Hydrogène protocarboné	1,0252	0,5929
Hydrogène bicarboné	0 6846	0 4040
Benzine	0 4748	0 3754
Essence de térébenthine	0 6041	0 5061
Éther	0 6573	0 4797
Alcool	0 6403	0 4534
Esprit de bois	0 6212	0 4580
Éther chlorhydrique	0 4169	0 2738
Éther bromhydrique	0 2509	0 1896
Éther cyanhydrique	0 5230	0 4262
Chloroforme	0 1595	0 1567
Liqueur des Hollandais	0 2804	0 2203
Acétone	0 5555	0 4125
Éther acétique	0 5149	0 4008

On voit par ce tableau que les chaleurs spécifiques calculées d'après notre hypothèse sont constamment beaucoup plus grandes que celles qui ont été trouvées par l'expérience; ainsi il n'est pas douteux que l'hypothèse ne doive être rejetée. Au reste, on reconnaît le même fait pour les chaleurs spécifiques des corps solides et liquides, comme on peut le vérifier dans les mémoires que j'ai publiés sur ce sujet. Les différences sont d'autant plus grandes que l'on applique la loi à des composés d'une constitution plus complexe.

Nous avons pu déterminer la chaleur spécifique, à l'état aériforme, de quelques corps composés renfermant du soufre; ce sont l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique, le sulfure de

carbone et l'éther sulfhydrique. Les chaleurs spécifiques de ces corps, à l'état de gaz, ont été trouvées :

Acide sulfureux......	0,15439
Acide sulfhydrique...	0 24318
Sulfure de carbone...	0 15696
Éther sulfhydrique....	0 40081.

Nous n'avons pu déterminer, expérimentalement, la capacité calorifique de la vapeur de soufre, parce qu'il nous aurait fallu opérer à des températures très-élevées, qui n'auraient pu se réaliser dans nos appareils. D'ailleurs la vapeur de soufre présente, d'après les expériences de MM. Dumas et Mitscherlich, une anomalie singulière. A des températures peu supérieures à son point d'ébullition, cette densité est trois fois plus considérable que celle à laquelle on est conduit par les considérations chimiques. Cette anomalie tient, sans aucun doute, à ce que la vapeur de soufre ne commence à présenter une loi d'élasticité analogue à celle des gaz permanents qu'à une distance très-éloignée de son point d'ébullition, et à laquelle il nous serait impossible aujourd'hui de déterminer sa capacité calorifique avec quelque précision. Il est donc très-probable que, lors même qu'il serait possible de déterminer expérimentalement la capacité calorifique de la vapeur de soufre dans le voisinage de son ébullition, on trouverait une valeur très-différente de celle qui se rapporte à l'état gazeux parfait, et même à celui dans lequel la vapeur de soufre se trouve, dans les composés gazeux, aux températures entre lesquelles nous les avons examinés. Quoi qu'il en soit, calculons la capacité calorifique en poids de la vapeur de soufre en partant de la chaleur spécifique de l'acide sulfureux, trouvée par l'expérience directe, et de la composition

pondérale de ce corps, en admettant d'ailleurs que la capacité calorifique du corps composé est la moyenne des capacités calorifiques des éléments composants. La chaleur spécifique en poids de la vapeur de soufre que l'on obtient ainsi est 0,09128. Nous pouvons ensuite calculer, d'après notre loi hypothétique, la capacité calorifique en poids des autres composés gazeux du soufre; nous trouvons alors:

NOMS DES SUBSTANCES	CHALEUR SPÉCIFIQUE	
	CALCULÉE D'APRÈS LA LOI.	TROUVÉE PAR L'EXPÉRIENCE.
Acide sulfhydrique	0,2867	0,2432
Sulfure de carbone	0 1132	0 1569
Éther sulfhydrique	0 4177	0 4008

On voit que les chaleurs spécifiques calculées d'après la loi diffèrent souvent beaucoup de celles que l'expérience a données; ce qui revient à dire que, si l'on calculait successivement la chaleur spécifique en poids de la vapeur de soufre dans les quatre composés, on trouverait des valeurs peu différentes dans l'acide sulfureux et dans l'éther sulfhydrique; la différence serait plus grande dans l'acide sulfhydrique, et plus grande encore dans le sulfure de carbone.

En résumé, il est évident qu'aucune des lois simples que l'on peut supposer *a priori* entre les chaleurs spécifiques des composés gazeux ne se vérifie par l'expérience. Cette conclusion satisfera peu les savants qui désirent, avant tout, rencontrer des lois simples dans les phénomènes naturels; ils préféreront probablement admettre que les anomalies obser-

vées dépendent de ce que les vapeurs, aux températures où nous avons pu les étudier, sont très-éloignées de leur état gazeux parfait. J'y consens; mais alors il faudra bien admettre aussi que ces lois sont purement idéales, et qu'elles ne peuvent nous être d'aucun secours dans les circonstances réelles où nous sommes réduits à observer ces corps ou à nous en servir.

Nous terminerons par une dernière comparaison : c'est celle des chaleurs spécifiques qu'un même corps possède sous ses divers états. De toutes les substances que nous avons soumises à nos études, il n'y en a que deux, l'eau et le brome, dont nous connaissions la capacité calorifique sous les trois états, solide, liquide et gazeux. Pour les autres, nous ne possédons encore que leur chaleur spécifique à l'état de liquide et de vapeur.

Eau.

A l'état solide.		A l'état liquide.		A l'état de vapeur.	
entre — 78° et 0°	0,4740	à 10°	1,0000	de 128° à 220°	0,4805
— 20° et 0°	0,5040	de 10° à 100°	1,0		

La capacité calorifique de l'eau liquide est donc le double de celle que l'eau possède à l'état de glace ou à l'état de vapeur, et la capacité calorifique en poids de la vapeur d'eau est sensiblement égale à celle de la glace. Ce résultat est certainement très-curieux; s'il était isolé, il tendrait à prouver que l'eau liquide présente un groupement moléculaire différent de celui qui existe dans l'eau solide et dans la vapeur. On pourrait d'ailleurs invoquer à l'appui de cette hypothèse l'anomalie exceptionnelle que l'eau liquide montre dans sa dilatation immédiatement au-dessus de son point de fusion,

et même la grande divergence que sa chaleur spécifique présente, au point de vue de la loi des chaleurs spécifiques des corps composés, par rapport aux composés de même formule chimique.

Brome.

J'ai trouvé, pour la chaleur spécifique *moyenne* du brome :

A l'état solide.		A l'état liquide.		A l'état de vapeur.	
de — 77°,8 à — 25°	0,0833	de — 7°,3 à + 10°,0	0,1060	entre 83° et 228°	0,0555
		+ 13° à + 58°,0	0,1129		

La chaleur spécifique en poids du brome gazeux est encore sensiblement le double de celle du brome liquide, mais elle est notablement plus faible que celle du brome solide.

Alcool.

Chaleur spécifique *élémentaire* à l'état liquide.		*Moyenne* du gaz.	
— 20°....	0,5053	de 105° à 220°....	0,4534
0....	0 5475		
+ 20....	0 5951		
40....	0 6479		
60....	0 7060		
80....	0 7694		

La chaleur spécifique moyenne de l'alcool gazeux est plus faible que celle de l'alcool liquide, même à la plus basse température à laquelle nous ayons pu déterminer cette dernière. Si l'accroissement rapide que la chaleur spécifique de l'alcool éprouve avec la température continue au-dessus de son ébullition, sous la pression ordinaire de l'atmosphère,

comme cela est très-probable, il est évident que la chaleur spécifique de l'alcool liquide doit être bien plus que le double de celle de l'alcool gazeux entre les limites de température où nous avons déterminé cette dernière. On verra d'ailleurs que toutes les substances que nous allons énumérer présenteront ce fait constant, que leurs chaleurs spécifiques à l'état de fluide élastique sont beaucoup plus faibles que celles qu'elles possèdent sous l'état liquide, entre les mêmes limites de température.

Éther.

Chaleur spécifique *élémentaire* à l'état liquide.	*Moyenne* du gaz.
— 30°.... 0,5113	entre 70° et 220°.... 0,4797
0.... 0 5290	
+ 30.... 0 5467	
35.... 0 5497	

Sulfure de carbone.

Chaleur spécifique *élémentaire* à l'état liquide.	*Moyenne* du gaz.
— 30°.... 0,2303	entre 73° et 192° ... 0,1570
0.... 0 2352	
+ 30.... 0 2401	
45.... 0 2426	

Esprit de bois.

Chaleur spécifique *moyenne* à l'état liquide.	*Moyenne* du gaz.
de 0 à 20°.... 0,6700	entre 101° et 223°.... 0,4580

Acétone.

Chaleur spécifique *élémentaire* à l'état liquide.	*Moyenne* du gaz
— 30°.... 0,4824	entre 129° et 233°.... 0,4125
0.... 0 5064	
+ 30.... 0 5302	
60.... 0 5540	

Éther sulfhydrique.

Chaleur spécifique *moyenne* à l'état liquide.
entre 20° et 70°.... 0,4785

Moyenne du gaz.
entre 120° et 223°.... 0,4008

Éther chlorhydrique.

Chaleur spécifique *moyenne* à l'état liquide.
entre — 27°,6 et + 4°,5... 0,4276

Moyenne du gaz.
entre 19° et 172°.... 0,2738

Éther bromhydrique.

Chaleur spécifique *moyenne* à l'état liquide.
de 0 à 20°.... 0,2160

Moyenne du gaz.
de 77°,7 à 196°,5....0,1896

Éther cyanhydrique.

Chaleur spécifique *élémentaire* à l'état liquide.

— 30°....	0,4325
0....	0 5086
+ 30....	0 5847
60....	0 6608
90....	0 7369

Moyenne du gaz.
entre 114° et 221°.... 0,4262

Éther acétique.

Chaleur spécifique *élémentaire* à l'état liquide.

— 30°....	0,4960
0....	0 5274
+ 30....	0 5588
60....	0 5902

Moyenne du gaz
entre 115° et 219°.... 0,4008

Chloroforme.

Chaleur spécifique *élémentaire* à l'état liquide.

— 30°....	0,2293
0....	0 2324
+ 30....	0 2354
60....	0 2384

Moyenne du gaz
entre 117° et 228°.... 0,1567

Liqueur des Hollandais.

Chaleur spécifique *élémentaire* à l'état liquide.	*Moyenne* du gaz.
— 30°.... 0,2790	entre 111° et 221°.... 0,2293
0.... 0 2922	
+ 30.... 0 3054	
60.... 0 3186	

Benzine.

Chaleur spécifique *moyenne* à l'état liquide.	*Moyenne* du gaz.
entre 20° et 71°.... 0,4360	entre 116° et 218°.... 0,3754

Essence de térébenthine.

Chaleur spécifique *élémentaire* à l'état liquide.	*Moyenne* du gaz.
à 0°.... 0,4106	entre 179° et 249°.... 0,5061
40.... 0 4538	
80.... 0 4842	
120.... 0 5019	
160.... 0 5068	

Chlorure de silicium.

Chaleur spécifique *moyenne* à l'état liquide.	*Moyenne* du gaz.
entre 0 et 20°.... 0,1900	entre 90° et 234°.... 0,1322

Chlorure phosphoreux.

Chaleur spécifique *moyenne* à l'état liquide.	*Moyenne* du gaz.
entre 12° et 98°... 0,2092	entre 112° et 246°.... 0,1347

Chlorure arsénieux.

Chaleur spécifique *moyenne* à l'état liquide.	*Moyenne* du gaz
entre 14° et 98°... 0,1760	entre 159° et 268°.... 0,1122

Bichlorure d'étain.

Chaleur spécifique *moyenne* à l'état liquide.	*Moyenne* du gaz.
entre 14° et 98°... 0,1475	entre 149° et 273°.... 0,0939

Bichlorure de titane.

Chaleur spécifique *moyenne* à l'état liquide.	*Moyenne* du gaz.
entre 12° et 98°... 0,1880	entre 162° et 272°.... 0,1290

La comparaison qui précède présenterait un bien plus grand intérêt si elle avait lieu entre les chaleurs spécifiques élémentaires d'un même corps sous ses deux états liquide et gazeux, rigoureusement à la même température; mais les éléments nécessaires nous manquent pour cette comparaison. Pour les obtenir, il faudrait déterminer la chaleur spécifique moyenne du liquide à des températures très-supérieures à son point d'ébullition sous la pression ordinaire de l'atmosphère, afin que la chaleur spécifique élémentaire que l'on a besoin de connaître pour une température élevée soit comprise entre les limites expérimentales qui ont servi à l'établissement de la formule d'interpolation. Il serait nécessaire, en outre, de déterminer la chaleur spécifique moyenne de la vapeur entre plusieurs limites de températures élevées assez différentes pour que l'on puisse saisir, avec quelque précision, les variations que la chaleur spécifique élémentaire du corps gazeux subit avec la température, ainsi que nous l'avons fait pour le gaz acide carbonique (page 226). Ce travail exigerait des expériences longues, difficiles, et probablement impraticables sur la plupart des substances. En l'absence de ces documents, la seule conclusion que nous puissions dé-

duire des comparaisons qui précèdent, c'est que *la chaleur spécifique en poids d'un corps gazeux est toujours plus faible que celle du même corps liquide, surtout lorsqu'on les considère à la même température; elle peut, dans quelques cas, n'en être qu'une fraction assez petite, moindre que la moitié.*

Cette seule observation suffit pour prouver qu'il ne peut exister une loi rigoureuse uniquement entre les chaleurs spécifiques des corps et leurs poids atomiques, puisque, dans l'énoncé de cette loi, on n'aurait égard ni à l'état physique des corps, ni aux températures auxquelles on les considère, tandis que nos expériences montrent que ces deux éléments exercent une grande influence sur la capacité calorifique, et que cette influence est très-variable d'un corps à un autre.

DEUXIÈME MÉMOIRE

SUR

LES FORCES ÉLASTIQUES DES VAPEURS

A SATURATION

AUX DIVERSES TEMPÉRATURES

Lu à l'Académie des sciences le 14 août 1854.

Un liquide volatil, renfermé dans un espace qu'il ne remplit pas èntièrement, émet une vapeur dont la force élastique varie avec la température. La loi générale qui régit ces variations pour un même corps nous est encore inconnue, et la science possède peu d'éléments qui puissent être employés utilement pour la chercher. Les physiciens ont principalement dirigé leurs recherches sur les forces élastiques de la vapeur aqueuse qu'il est nécessaire de connaître exactement pour la météorologie et pour la théorie des machines à vapeur. Ils ont fait peu d'expériences sur d'autres corps volatils, et les résultats qu'ils ont obtenus inspirent peu de confiance parce qu'ils se rapportent à des substances mal défi-

nies et qui n'étaient le plus souvent que des mélanges de plusieurs matières.

J'ai toujours pensé que cette loi devait être l'une des plus simples de la théorie de la chaleur, et qu'elle pouvait être trouvée directement par l'expérience; elle ne renferme, en effet, que deux éléments qui sont, tous deux, nettement définis, et qui sont susceptibles d'une détermination précise. Une autre raison m'engageait d'ailleurs à entreprendre de longues recherches sur ce sujet. D'après les idées que je me suis faites sur le mode de génération du travail dans les machines mues par les fluides élastiques, le travail moteur produit par la détente d'un fluide élastique quelconque serait toujours proportionnel à la perte de chaleur que subit ce fluide dans la partie de la machine où ce travail se produit. Dans ces dernières années, plusieurs géomètres distingués ont cherché à déduire ce principe de considérations abstraites, fondées sur des hypothèses plus ou moins probables. De mon côté, je me suis efforcé, depuis longtemps, à rassembler les données expérimentales à l'aide desquelles on pourrait calculer *a priori* le travail moteur théorique produit par un fluide élastique quelconque qui subit un changement déterminé de volume, ainsi que la quantité de chaleur qui devient latente par suite de ce changement. Malheureusement, ces données sont très-nombreuses, et la plupart ne peuvent être déterminées que par des expériences extrêmement délicates et difficiles.

Une conséquence immédiate du principe que je viens d'énoncer est la suivante :

Lorsque les fluides élastiques, de nature diverse, produisent des quantités égales de travail, ils doivent perdre des quantités égales de chaleur.

Pour soumettre à une vérification expérimentale cette loi déduite du principe général, il faut connaître :

1° La quantité totale de chaleur que renferment les divers fluides élastiques à un état déterminé de température et de pression;

2° Les relations qui lient la température et la pression pour une même masse de ces divers fluides.

La connaissance de ces éléments est surtout importante pour les vapeurs facilement condensables, qui sont, encore aujourd'hui, les seuls fluides élastiques employés dans les machines.

J'ai publié dans le premier volume de ces Mémoires (t. XXI, page 465) les recherches que j'ai faites sur les forces élastiques de la vapeur d'eau à saturation depuis les pressions les plus faibles jusqu'à celle de 28 atmosphères. Le Mémoire actuel renferme mes expériences sur les autres liquides volatils, ainsi que l'étude de la vaporisation dans le vide et dans les gaz, phénomène dont la science ne possède encore que des notions vagues, déduites d'un petit nombre d'expériences fort incertaines elles-mêmes.

Je diviserai ce Mémoire en cinq parties:

La première renfermera les recherches que j'ai faites, dans une grande étendue des températures, sur les forces élastiques des vapeurs à saturation fournies par un certain nombre de liquides choisis parmi ceux qu'il est possible d'obtenir à l'état de pureté. J'ai souvent donné la préférence aux substances que l'on peut obtenir en quantité assez grande pour qu'on puisse déterminer avec précision les divers éléments physiques qu'il est nécessaire de connaître pour calculer le travail moteur que leurs vapeurs à diverses

tensions sont susceptibles de produire en absorbant une quantité déterminée de chaleur.

Dans la seconde partie, je m'occuperai des forces élastiques des dissolutions salines, et de l'application qu'on peut en faire à l'étude de divers phénomènes de physique et de chimie moléculaire.

Dans la troisième partie, j'étudierai les phénomènes de la vaporisation des liquides dans les gaz.

La quatrième renfermera les résultats de mes expériences sur les forces élastiques des vapeurs qui sont fournies, dans le vide, par les liquides volatils, dissous ou superposés.

Enfin, dans la cinquième, je donne le résultat des expériences entreprises pour décider si la tension qu'une vapeur prend dans le vide est dépendante, ou non, de l'état solide ou liquide du corps qui la fournit.

PREMIÈRE PARTIE.

Forces élastiques des vapeurs à saturation dans le vide.

Je ne m'arrêterai pas à décrire les travaux qui ont été entrepris sur cette question; je me bornerai à indiquer les principaux Mémoires qui ont été publiés :

Dalton, *Memoirs of the literary and philos. Society of Manchester*, V, page 550.
Ziegler, *De digestore Papini*, page 48.
Bétancourt, *Journal de l'École polytechnique*, cahier II.
Watt, *Mechanical philosophy of Robison*, II, page 33.
Robison, *Mechanical philosophy*, II, page 85.
J.-T. Mayer, *De vi elasticâ vaporum*, tome I, page 17.
Biot, *Traité de physique*, tome I, page 280.
Schmidt, *Naturlehre*, tome I, page 296.
Ure, *Transactions philosophiques*, 1818.
Despretz, *Annales de chimie et de physique*, 2e série, tomes XVI et XXI.
Plücker, *Annales de Poggendorff*, tome XCII, page 193.

Dalton est le seul physicien qui ait cherché à déduire de ses expériences des lois générales entre les forces élastiques des vapeurs saturées et les températures qui y correspondent. Ces lois sont les suivantes :

L'élasticité de la vapeur d'un liquide croît en progression géométrique, lorsque les températures suivent une progression arithmétique.

Les vapeurs de tous les liquides ont des forces élastiques

égales, à des températures équidistantes de leur ébullition sous la pression ordinaire de l'atmosphère.

Ces lois de Dalton furent d'abord accueillies avec faveur par les physiciens; mais on ne tarda pas à reconnaître qu'elles ne s'accordent nullement avec l'expérience quand celle-ci comprend une étendue considérable des températures. D'ailleurs les expériences de Dalton n'avaient porté que sur des liquides mal définis, sur des mélanges de plusieurs substances dont l'une était souvent un gaz permanent. Les liquides sur lesquels il a opéré sont l'esprit-de-vin, l'éther, l'ammoniaque dissous dans l'eau, l'acide sulfurique hydraté, des dissolutions de chlorure de calcium, le mercure.

Le docteur Ure a déterminé les forces élastiques de quelques vapeurs jusqu'à 5 atmosphères. Son travail est le plus important de ceux qui ont été publiés sur ce sujet; mais on peut encore objecter l'impureté des substances employées: on la reconnaît facilement par les densités que Ure leur a trouvées.

Les procédés que j'ai suivis pour déterminer les forces élastiques des vapeurs dans une grande étendue des températures sont semblables à ceux que j'ai appliqués à la vapeur d'eau et qui ont été développés dans mon premier Mémoire (t. XXI, page 476 et suivantes). Ils sont de deux natures: dans le premier procédé, je détermine directement les forces élastiques qu'une vapeur présente dans le vide aux diverses températures; dans le second, j'observe la température que présente la vapeur du liquide en ébullition sous la pression d'une atmosphère artificielle. La première méthode est suivie pour les basses températures; la seconde est surtout employée dans les températures élevées. Dans tous les cas, on

a cherché à étendre, aussi loin que possible, les déterminations par chacune de ces deux méthodes, afin que les deux courbes des forces élastiques qui en résultent présentassent une partie commune assez étendue, sur laquelle on pût juger facilement de leur coïncidence. J'ai déjà fait voir, dans mon Mémoire sur les forces élastiques de la vapeur aqueuse (t. XXI, page 524), que cette coïncidence est parfaite pour l'eau; les deux méthodes donnant des valeurs identiques aux mêmes températures. Je montrerai qu'il en est de même pour les autres liquides volatils, pourvu qu'ils soient à l'état de pureté parfaite. Mais, lorsqu'un liquide renferme une portion, même extrêmement petite, d'une autre substance volatile, les deux méthodes donnent des valeurs différentes pour les forces élastiques de sa vapeur à la même température, et c'est un moyen extrêmement délicat pour juger de l'homogénéité d'une substance volatile.

Théoriquement, les deux méthodes présentent une différence essentielle : dans la première, la vapeur est en repos si la température est uniforme et constante; dans la seconde, au contraire, la vapeur est constamment en mouvement, car le liquide émet continuellement de nouvelle vapeur qui chasse l'ancienne. Pour signaler cette différence, je propose d'appeler la première *méthode statique*, et la seconde *méthode dynamique*.

Je décrirai rapidement les différents appareils qui ont été employés; ils présentent beaucoup d'analogie avec ceux qui m'ont servi pour la vapeur d'eau; je me suis borné à y faire quelques modifications exigées par la nature chimique des substances, et souvent par la difficulté de les obtenir en quantités considérables.

Pour tous les liquides qui bouillent entre + 10° et + 150° sous la pression ordinaire de l'atmosphère, j'ai déterminé leurs forces élastiques aux basses températures, par la méthode statique, à l'aide de l'appareil décrit t. XXI, page 489 et suivantes, en prenant toutes les précautions qui y sont indiquées, notamment celle que j'ai signalée page 497 dans le cas où les liquides, et ce sont les plus nombreux, seraient capables d'attaquer le mastic à la résine. Quelquefois même, pour éviter ce dernier inconvénient, je supprimais complétement le mastic; je remplaçais le ballon A des figures 4 et 5, planche II, t. XXI, par un large tube de verre *ab*, t. XXVI, planche IV, fig. 1, soudé au tube manométrique *cd*. L'ampoule fermée, et remplie du liquide volatil, était introduite dans le tube *ab* avant qu'on soudât celui-ci au tube capillaire recourbé *aef*. L'appareil étant disposé comme le montrent les fig. 4, 5 de la planche II, t. XXI, on met le tube capillaire *aef* en communication avec la machine pneumatique, avec interposition d'un tube desséchant. On fait le vide un grand nombre de fois, en faisant rentrer de l'air sec, afin de sécher complétement les parois intérieures; enfin on fait le vide aussi complétement que possible, et, pendant que la machine pneumatique fonctionne encore, on ferme à la lampe le tube capillaire *aef*. On détermine la force élastique de la petite quantité d'air restée dans l'appareil, le tube *ab* étant enveloppé de glace fondante. Après avoir enlevé la glace et séché extérieurement le tube, on détermine la rupture de l'ampoule par l'approche de quelques charbons. On opère ensuite, pour déterminer les forces élastiques de la vapeur, exactement comme il a été dit t. XXI, page 490.

L'appareil ainsi disposé ne permet pas de mesurer des

forces élastiques qui dépassent 300 à 400^{mm}, quand on rapporte directement le ménisque mercuriel du tube *cd* à celui du baromètre; mais lorsqu'on opère sur des liquides très-volatils, on remplace la cuve à mercure U des figures 4, 5, planche II, t. XXI, soit par une cuve en fonte WRW, à deux compartiments (t. XXVI, planche IV, fig. 1 et 2), soit par un robinet à trois branches (t. XXI, planche II, fig. 8 et t. XXVI, planche IV, fig. 3), et le baromètre par un tube manométrique *mn* communiquant par le bas avec le tube *cd*. On peut alors mesurer facilement des forces élastiques de plusieurs atmosphères. On comprendra mieux cette disposition par la description détaillée que j'en donne plus loin à l'occasion de la vapeur d'éther.

Enfin, on peut adopter une disposition analogue pour les liquides les plus volatils, et même pour les gaz que l'on ne liquéfie que sous de fortes pressions; j'en donnerai plusieurs exemples par la suite.

Pour chercher les relations des forces élastiques des vapeurs et des températures par la méthode dynamique, c'est-à-dire par celle des ébullitions, je me suis servi de l'appareil en cuivre décrit t. XXI, page 515, pour les liquides que je pouvais obtenir en quantités suffisantes. Toutefois, comme je désirais pousser les pressions bien au delà de celles que j'avais pu atteindre pour la vapeur d'eau avec cet appareil, je lui ai fait subir des modifications importantes. Le nouvel appareil est représenté planche IV, figure 5. La chaudière AB est celle qui a servi aux anciennes expériences; par son col FG elle s'attache à l'aide d'une bride G et d'un tube courbé GH au réservoir HI qui sert de condenseur et qui, à cause de cela, est plongé dans une cuve remplie d'eau froide qui se re-

nouvelle incessamment. Le condenseur communique par un tube de cuivre recourbé KLM avec un grand réservoir à air W placé dans une cuve pleine d'eau, et dans lequel on peut mettre l'air à la pression que l'on veut, à l'aide d'une pompe aspirante ou foulante mue par la machine à vapeur, et qui envoie l'air par le tube NO. La force élastique de l'air du réservoir est mesurée sur le grand manomètre à mercure et à air libre, qui est fixé à l'extrémité du tube PQ. Je n'ai pas besoin de décrire la manière d'opérer, elle est suffisamment développée dans le tome I. Dans l'appareil que je viens de décrire la condensation de la vapeur ne se fait plus dans le tube FGH, qui n'est pas enveloppé d'un courant d'eau froide comme celui qui a servi pour la vapeur d'eau; la condensation de la vapeur n'a lieu qu'au voisinage ou dans le condenseur HI. La nouvelle disposition est meilleure, parce que le liquide condensé ne revient à la chaudière qu'après avoir repris la température de son ébullition; mais, pour que le retour du liquide n'augmente pas sensiblement la force élastique de la vapeur dans la chaudière, il faut que le tube abducteur FGH soit suffisamment large, qu'il ait au moins 30 millimètres de diamètre intérieur. Le chauffage de la cornue se fait à l'aide d'une lampe à gaz Y, à couronne, dont on règle la flamme à volonté.

La chaudière AB ayant une capacité assez considérable, il fallait pouvoir y introduire environ deux litres du liquide que l'on voulait soumettre aux expériences. Or, pour beaucoup de substances dont la préparation est difficile ou coûteuse, on n'aurait pas réussi à en réunir une quantité suffisante; j'avais recours alors à l'appareil de la figure 7.

La chaudière se compose d'un simple tube en laiton AB, de 6 centimètres de diamètre et de 30 centimètres de haut ; il est muni d'une forte bride, sur laquelle se fixe, à boulons, un couvercle *ab*. Pour rendre la fermeture hermétique sous de grandes pressions, on ne peut pas se servir de mastic gras au minium, qui serait bientôt altéré et percé par la plupart des substances ; on interposait entre les brides une spirale en fil de plomb, que l'on comprimait ensuite fortement à l'aide des boulons. Le couvercle *ab* porte en son centre un tube en laiton *uv* fermé par le bas et ouvert en haut ; ce tube, rempli d'huile fixe, reçoit le thermomètre destiné à indiquer la température de la vapeur du liquide bouillant. Le tube incliné FG, de 25 millimètres de diamètre intérieur, sert au dégagement des vapeurs et les amène au récipient HI plongé dans une cuve remplie d'eau continuellement renouvelée. Enfin le récipient HI communique par le tube KLM avec le grand réservoir à air W de la figure 5.

On met le liquide en ébullition à l'aide d'une lampe à gaz Y, dont on règle la flamme de façon à ne pas avoir une ébullition tumultueuse, et assez vive cependant pour que le tube de dégagement FGH soit chaud jusque auprès du récipient HI. On n'inscrit les observations que quand le thermomètre reste parfaitement stationnaire. Une portion plus ou moins considérable de la colonne mercurielle de ce thermomètre sort de la chaudière, et exige une correction. Pour avoir les éléments de cette correction, on enveloppe la tige du thermomètre d'un large tube de verre dans lequel on fait descendre un second thermomètre, dont on amène, chaque fois, le long réservoir vers le milieu de la colonne mercurielle non plongée. Les indications de ce thermomètre donnaient

la température moyenne de la colonne mercurielle qui dépasse le couvercle de la chaudière.

Le même appareil peut servir à déterminer les températures d'ébullition sous diverses pressions des liquides les plus volatils, et même des gaz que l'on ne liquéfie que par la compression et dans des mélanges réfrigérants. On opère alors de la manière suivante. L'appareil étant complétement ajusté, on ferme le robinet R afin d'intercepter la communication avec le réservoir à air W; on adapte la tubulure J à un petit réservoir dans lequel on comprime continuellement le gaz à liquéfier ; enfin on remplit d'un mélange réfrigérant de glace et de chlorure de calcium cristallisé la cuve qui enveloppe le condenseur HI. En ouvrant le robinet R‴ le gaz comprimé se précipite dans le condenseur HI où il se liquéfie et coule ensuite dans la chaudière AB. La pompe foulante renouvelant constamment le gaz liquéfié, on obtient facilement, et en peu de temps, la quantité de liquide nécessaire pour remplir la moitié de la chaudière AB. Si le gaz est d'une liquéfaction difficile, on plonge la chaudière elle-même dans un mélange réfrigérant. Pour conserver le liquide, on ferme le robinet R‴.

On détermine les températures d'ébullition sous diverses pressions comme pour les liquides ordinaires, mais le réservoir du thermomètre doit plonger dans le liquide bouillant tant que la température d'ébullition est inférieure à celle de l'air ambiant. Si le réservoir se trouvait dans la vapeur, le thermomètre pourrait indiquer une température trop élevée : ce serait celle de la vapeur suréchauffée par l'air ambiant. De plus, il faut maintenir dans la cuve XZ un mélange réfrigérant à très-basse température afin que la vapeur condensée

revienne à la chaudière et ne se perde pas dans le grand réservoir à air W. Enfin, on ne doit opérer que sous des pressions plus grandes que celle sous laquelle le liquide entrerait en ébullition à la température du mélange réfrigérant; sans cela le liquide se changerait en gaz permanent qui passerait dans le réservoir à air W.

Afin d'obtenir des éléments utiles à la recherche des lois générales qui lient les forces élastiques des vapeurs saturées avec leurs températures, il est nécessaire de diriger ses recherches sur les liquides qui diffèrent le plus par leur constitution chimique et par leur volatilité. Je me suis donc attaché à les étendre depuis les gaz que nous pouvons aujourd'hui liquéfier par la compression jusqu'aux substances dont la température d'ébullition, sous la pression ordinaire de l'atmosphère, ne dépasse pas celle que nous pouvons déterminer avec certitude par nos appareils thermométriques. Le nombre des substances qui se prêtent à des études de ce genre est beaucoup moins considérable qu'on pourrait le croire d'abord; elles doivent satisfaire en effet à un certain nombre de conditions qui forcent de rejeter la plupart de celles que la chimie nous fait connaître. Ainsi :

1° Ces substances ne doivent pas attaquer, même à des températures élevées et sous de fortes pressions, les métaux qui constituent nos appareils. Cette seule condition nous force de repousser presque tous les composés de la chimie minérale, à l'exception de l'acide carbonique, du protoxyde d'azote, de l'acide sulfhydrique, de l'acide sulfureux, du sulfure de carbone, presque tous les composés organiques fortement acides, et ceux qui renferment du chlore, du brôme, de l'iode dans un état faible de stabilité.

2° On doit pouvoir les obtenir dans un état de pureté *parfaite ;* la plupart des substances organiques non cristallisables doivent être rejetées pour ce seul fait.

3° Les substances ne doivent pas éprouver d'altération spontanée par la haute température à laquelle elles sont soumises. Cette condition force encore de rejeter beaucoup de substances d'origine organique.

Je diviserai les substances sur lesquelles j'ai pu opérer en trois classes, en réunissant ensemble toutes celles dont les forces élastiques ont pu être déterminées dans des conditions à peu près semblables et avec les mêmes appareils.

1re *classe.* — Liquides de volatilité moyenne ; ce sont ceux qui bouillent entre + 10° et + 160° sous la pression de l'atmosphère ;

2e *classe.* — Liquides bouillant à des températures supérieures à + 160° ;

3e *classe.* — Liquides très-volatils qui bouillent au-dessous de + 10°.

PREMIÈRE CLASSE.

LIQUIDES DE VOLATILITÉ MOYENNE.

Alcool vinique $C^4 H^{12} O^2$.

Pour obtenir l'alcool absolu nécessaire pour ces expériences, j'ai choisi l'alcoôl concentré le plus pur que j'aie trouvé dans le commerce; je l'ai fait séjourner quarante-huit heures avec de la chaux caustique en poudre, et j'ai distillé au bain-marie le liquide clair, décanté. Afin d'enlever les dernières traces d'eau, j'ai fait séjourner cet alcool pendant vingt-quatre heures et à l'abri de l'air sur de la potasse caustique, récemment fondue et pulvérisée. L'alcool chargé de potasse a été purifié par une dernière distillation. La densité de cet alcool, par rapport à celle de l'eau à 0° prise pour unité, a été trouvée

à 0°	0,8067
10,71	0,7980

PREMIÈRE SÉRIE (février 1844).

Les points sont marqués 1 *a* sur la courbe de la planche V.

La première série a été faite sous de basses températures, avec l'appareil décrit t. XXI, page 492. L'air sec resté dans le ballon après le vide fait par la machine pneumatique avait à 0° une force élastique de $0^{mm},73$. L'observation donne la force élastique que présente la vapeur à sa-

turation, et en repos, à des températures maintenues stationnaires.

Températures.	Forces élastiques.
	mm
— 21,06	3,11
— 17,75	3,82
— 15,38	4,50
— 12,02	5,62
— 8,55	7,13
— 5,90	8,52
— 3,24	10,19
0°	12,73
+ 2,26	14,72
+ 5,15	17,72
+ 6,69	19,72
+ 9,04	22,67
+ 11,98	27,20
+ 14,90	32,52

DEUXIÈME SÉRIE (février 1844).

Les points sont marqués 2 *a* sur la courbe de la planche V.

L'appareil qui a servi pour ces expériences était disposé comme il est dit t. XXI, page 489; la force élastique à 0° de l'air sec resté dans le ballon est de $0^{mm},715$.

Températures.	Forces élastiques.
°	mm
5,49	18,13
7,62	20,80
10,56	24,99
12,13	27,55
13,14	29,30
16,18	35,26
19,10	42,02
21,32	47,85

Températures.	Forces élastiques.
°	mm
24,38	57,16
27,39	67,89
28,93	73,92
31,31	84,42
33,49	95,02
35,66	106,74
38,26	122,15
40,54	137,43
42,80	154,05

TROISIÈME SÉRIE (février 1844).

Les points sont marqués 3 *a* sur la courbe de la planche V.

Les expériences de cette série sont faites dans des conditions différentes de celles des deux premières. Dans les séries 1 et 2 on déterminait les forces élastiques que la vapeur d'alcool acquérait dans le vide, ou du moins dans un air extrêmement raréfié, aux diverses températures que l'on maintenait parfaitement stationnaires; tandis que dans la série 3 et dans les suivantes, on mesurait les températures que prenaient des thermomètres à mercure plongés dans la vapeur de l'alcool bouillant sous une pression constante, mais que l'on pouvait varier à volonté. On a employé pour cela l'appareil qui a été décrit t. XXI, page 515.

TEMPÉRATURES				PRESSION sous laquelle l'ébullition a lieu.
DE LA VAPEUR.			DU LIQUIDE BOUILLANT.	
n° M.	n° A.	MOYENNES.		
26°,17	26°,18	26°,17	»	61mm,94
26,21	26,25	26,23	»	62,22
26,27	26,29	26,28	»	62,38
26,49	26,48	26,48	»	63,08
30,93	30,99	30,96	»	81,28
31,32	31,33	31,32	»	82,85
33,44	33,34	33,39	»	93,34
39,67	39,67	39,67	»	130,32
39,84	39,82	39,83	»	131,18
n° 7.	n° M.		n° A.	
43°,52	43°,58	43°,55	43°,62	158mm,91
43,55	43,55	43,55	43,64	159,12
46,61	46,63	46,62	46,70	185,78
46,65	46,66	46,65	46,74	186,22
52,09	52,10	52,09	52,19	242,35
52,15	52,16	52,15	52,24	242,83
54,61	54,66	54,63	54,71	272,76
54,70	54,72	54,71	54,81	273,84
57,91	57,92	57,91	58,04	317,60
57,91	57,92	57,91	58,04	317,98
57,94	57,95	57,94	58,05	318,02
59,86	59,86	59,86	59,98	347,39
59,89	59,89	59,89	60,02	347,69
62,65	62,58	62,62	62,76	393,35
62,67	62,59	62,63	62,77	393,61
64,75	64,59	64,67	64,88	431,00
64,75	64,69	64,72	64,86	431,00
66,60	66,50	66,55	66,72	467,17
69,35	»	69,35	69,47	525,14
69,37	»	69,37	69,48	525,84
72,02	»	72,02	72,10	586,63
72,02	»	72,02	72,10	586,71
78,44	»	78,44	78,46	703,03

On remarquera que le thermomètre dont le réservoir plonge

dans le liquide bouillant indique constamment une température plus élevée de 0°,10 environ que les thermomètres plongés dans la vapeur.

QUATRIÈME SÉRIE (février 1844).

Les points sont marqués *4a* sur la courbe de la planche V.

L'appareil est le même que dans la 3e série.

TEMPÉRATURES				PRESSION sous laquelle l'ébullition a lieu.
DE LA VAPEUR			DU LIQUIDE BOUILLANT.	
N° 7.	N° M.	MOYENNE.	N° A.	
»	25°,56	25°,56	»	60mm,45
»	31,37	31,37	»	83,73
»	38,31	38,31	»	121,87
45°,40	45,42	45,41	45°,50	175,53
50,67	50,79	50,73	50,80	227,10
54,36	54,40	54,38	54,48	270,30
»	58,48	58,48	58,59	326,00
62,54	62,54	62,54	62,65	392,13
65,65	65,62	65,64	65,78	449,00
68,28	68,20	68,24	68,39	502,71
71,53	71,43	71,48	71,63	575,80
71,44	71,37	71,42	71,50	575,12
77,87	77.87	77,87	77,95	746,75

CINQUIÈME SÉRIE (mars 1844).

Les points sont marqués 5 *a* sur la courbe de la planche V.

TEMPÉRATURES				PRESSION sous laquelle l'ébullition a lieu.
DE LA VAPEUR.			DU LIQUIDE BOUILLANT.	
N° 7.	N° M.	MOYENNE.	N° A.	
45°,71	45°,73	45°,72	45°,84	178mm,23
53,01	53,05	53,03	53,12	253,68
59,87	59,88	59,87	59,94	348,13
63,72	63,66	63,69	63,78	413,06
66,92	66,94	66,93	66,84	474,53
69,40	69,29	69,35	69,42	526,96
71,74	71,63	71,69	71,75	581,32
72,50	72,47	72,49	72,52	598,88
75,78	75,70	75,74	75,82	685,64
76,78	76,69	76,74	76,82	714,30
78,18	78,08	78,13	78,21	755,05 *

Dans les séries 4 et 5, le thermomètre plongé dans le liquide bouillant montre, comme dans la série 3, une température plus élevée de 0°,10 que les thermomètres qui sont maintenus dans la vapeur.

SIXIÈME SÉRIE (mars 1844).

Les points marqués 6 *a* sur la courbe de la planche V donnent (log. F — log. 760).

Ces expériences sont faites avec le même appareil que celles des séries 3, 4, 5; mais on a fait bouillir l'alcool sous des pressions supérieures à celle de l'atmosphère. Les tem-

pératures inscrites sont celles qui ont été données immédiatement par les thermomètres à mercure, après correction faite sur la portion non plongée de la tige.

TEMPÉRATURES						PRESSION sous laquelle l'ébullition a lieu.	Log. $\frac{F}{760}$
DE LA VAPEUR.			DU LIQUIDE BOUILLANT.				
N° 7.	N° M.	MOYENNE.	N° A.	»	MOYENNE.		
77°,69	77°,57	77°,63	77°,71	»	»	740,35 mm	− 0,0113765
82,66	82,49	82,57	82,64	»	»	899,46	+ 0,0731083
85,55	85,34	85,45	85,46	»	»	1003,54	0,1207211
88,62	88,41	88,51	88,49	»	»	1126,85	0,1710719
91,11	90,91	91,01	90,97	»	»	1235,15	0,2109237
93,83	93,63	93,73	93,63	»	»	1362,96	0,2536823
95,51	95,26	95,39	95,22	»	»	1446,78	0,2795949
On a construit les points de la courbe avec les indications seules du n° 7, qui marche plus d'accord avec les thermomètres à grande marche.							
N° 11.	N° 0.	MOYENNE.	N° 10.	N° 12.	MOYENNE.		
95°,55	»	95°,55	95°,61	»	95°,61	1442,40 mm	0,2782721
98,20	»	98,20	98,21	»	98,21	1580,91	0,3180908
100,19	»	100,19	100,26	»	100,26	1696,43	0,3487147
101,95	»	101,95	102,02	»	102,02	1801,64	0,3748448
103,92	103°,93	103,92	104,00	»	104,00	1922,86	0,4031431
105,96	105,92	105,94	106,04	»	106,04	2052,73	0,4316119
108,78	108,86	108,82	108,88	»	108,88	2259,59	0,4732180
110,46	110,46	110,46	110,56	»	110,56	2381,88	0,4961099
112,67	112,74	112,70	112,77	112°,65	112,71	2553,88	0,5263903
115,31	115,44	115,39	115,43	115,38	115,40	2779,75	0,5632000
117,64	117,59	117,62	117,72	117,68	117,70	2974,53	0,5926004
120,70	120,80	120,75	120,81	120,90	120,86	3267,20	0,6333621
	N° 7.						
77°,74	77°,73	77°,73	77°,76	»	77°,76	743,18 mm	

On n'observe que de très-faibles différences entre les tem-

pératures indiquées par les thermomètres plongés dans la vapeur et celles des thermomètres dont les réservoirs sont placés dans le liquide bouillant. Pour s'assurer que l'alcool n'avait pas subi d'altération par une ébullition prolongée sous haute pression, on a eu soin, à la fin de ces expériences, de faire bouillir de nouveau le liquide sous la pression de l'atmosphère. Les résultats qu'on a obtenus alors sont inscrits dans la dernière ligne du tableau; ils s'accordent complétement avec ceux qui avaient été obtenus au commencement.

SEPTIÈME SÉRIE (octobre 1847).

Les points marqués 7 *a* sur la courbe représentent les (log. F — log. 760).

Pour ces expériences, qui ont été poussées jusqu'à une pression de 10 atmosphères, on a employé un appareil à peu près semblable à celui qui a servi pour les séries 3, 4, 5 et 6; mais la chaudière était nouvelle, les thermomètres plongeaient seulement dans la vapeur.

TEMPÉRATURE DE LA VAPEUR.			PRESSION sous laquelle l'ébullition a lieu.	Log. $\frac{F}{760}$
N° 7.	N° 8.	MOYENNE.		
78°,056	77°,942	77°,999	755mm,29	
78,042	77,942	77,992	755,29	
N° 0.	N° 8.			
106°,670	106°,607	106°,638	2114mm,69	0,4444352
106,670	106,607	106,638	2114,89	
N° 0.	N° 11.			
117°,922	118°,067	117°,994	3024mm,29	
117,924	118,028	117,976	3024,29	0,5998113
127,259	127,784	127,52	4034,97	
127,282	127,742	127,51	4033,48	0,7248685
127,352	127,723	127,54	4031,18	
133,736	134,196	133,97	4821,08	
133,736	134,153	133,94	4817,09	0,8019721
133,736	134,112	133,92	4813,11	
77,967	78,073	78,02	755,17	
78,013	78,073	78,04	755,17	
121,835	122,069	121,95	3403,43	0,6510994
121,880	122,028	121,95	3403,33	
138,239	138,451	138,34	5404,83	
138,170	138,371	138,27	5400,65	0,8516365
148,529	148,343	148,44	6977,25	
148,433	148,263	148,35	6966,88	0,9622260
152,345	152,148	152,25	7604,12	
152,204	152,027	152,12	7648,17	1,0027456

Les thermomètres n° 0 et n° 11 présentent ici des écarts plus considérables que ceux que l'on observe ordinairement, surtout dans la première partie du tableau; cela provient évidemment d'un déplacement momentané de l'échelle de l'un de ces instruments.

A l'aide des tableaux qui précèdent j'ai cherché à calculer une formule d'interpolation qui représente l'ensemble des observations aussi exactement que possible. Pour y parvenir, j'ai suivi la méthode que j'ai longuement développée dans mon Mémoire sur les forces élastiques de la vapeur aqueuse, t. XXI, p. 582 et suivantes; je me bornerai à l'indiquer brièvement.

J'ai tracé d'abord, sur une feuille de papier exactement quadrillée, les points de la courbe des forces élastiques tels qu'ils sont donnés par chaque observation, en prenant pour abscisse la température moyenne des thermomètres à mercure, et pour ordonnée la force élastique de la vapeur exprimée en millimètres de mercure. A travers tous ces points qui sont le résultat de toutes les observations individuelles, j'ai tracé, *au sentiment*, une courbe qui doit représenter l'ensemble des observations partielles de la manière la plus satisfaisante en obéissant aux conditions de la continuité. Cette opération est délicate; elle exige beaucoup d'attention et des soins minutieux qu'il serait difficile d'indiquer sommairement. Je me bornerai à renvoyer le lecteur à ce que j'ai dit sur ce sujet dans le t. XXI, p. 316 et suivantes; il y trouvera l'indication des procédés que j'ai employés pour obtenir une grande précision dans le tracé des quadrilles sur la planche de cuivre destinée à la gravure, et la détermination sur cette planche du point qui est donné par chaque observation.

Je relève sur cette première courbe graphique, qui n'est que provisoire, les données qui me sont nécessaires pour calculer les constantes de la formule d'interpolation. Pour rendre le calcul plus facile, je choisis des points dont les ab-

scisses sont également espacées et qui se trouvent, autant que possible, dans des régions de la courbe où j'ai un grand nombre d'observations que je crois exactes. La formule d'interpolation ayant été calculée sur ces données, je construis sur la feuille quadrillée la courbe qu'elle représente, et je compare cette courbe théorique avec la première courbe graphique. Cet examen fait reconnaître facilement les défauts de courbure, les fausses inflexions de la courbe graphique ; il permet d'en rectifier le tracé. Les écarts que la courbe de la formule présente par rapport aux points d'observation font voir si cette courbe représente bien le phénomène dans toute son étendue. On remarque les régions où les plus grands écarts se manifestent, et souvent on reconnaît qu'il suffit de faire subir de très-petites corrections aux coordonnées de quelques-uns des points choisis, pour obtenir une courbe beaucoup plus satisfaisante.

C'est seulement à la suite de cet examen préliminaire, et après avoir exécuté les corrections qu'il a révélées, que je calcule la formule d'interpolation définitive. Je trace alors sur la planche de cuivre la courbe représentée par la formule, et je juge du degré d'exactitude de la formule par la manière dont cette courbe chemine au milieu des points fixés par les observations individuelles.

Il est difficile d'appliquer un mode unique de construction graphique pour une très-grande étendue de températures; je ne l'applique ordinairement que depuis les températures les plus basses, jusqu'à celle où la force élastique de la vapeur atteint 1 mètre de mercure. Dans les températures plus élevées les forces élastiques des vapeurs croissent si rapidement que les arcs de courbe deviennent presque rectilignes, et il

est difficile alors de suivre le sentiment de la courbure. De plus, à cause des dimensions limitées de la planche, on est obligé de transposer fréquemment, sur la même feuille, des arcs de courbe qui devraient se suivre d'une manière continue.

Pour obvier à ces inconvénients, j'ai recours au moyen que j'ai déjà employé pour la vapeur d'eau. Je ne construis graphiquement la courbe dont les ordonnées représentent les forces élastiques de la vapeur, que jusqu'à la température à laquelle la force élastique est représentée par 1 mètre de mercure. Chaque division de la ligne des abscisses représente alors un degré du thermomètre à mercure centigrade. Les forces élastiques de la vapeur, représentées par le nombre de millimètres de mercure auquel elles correspondent, sont prises pour ordonnées, chaque division verticale de la planche représentant 10 millimètres.

Dans les températures supérieures, je ne prends plus pour ordonnées les forces élastiques F, mais je pose $y = \log \frac{F}{760}$; la courbe présente alors très-peu de courbure, et comme elle tourne sa concavité vers l'axe des températures, on peut en construire sur la même feuille un arc beaucoup plus étendu. Chaque division de l'axe des x représente encore un degré du thermomètre centigrade; mais j'adopte pour les ordonnées, suivant le cas, deux échelles différentes. Souvent chaque division de l'axe des y représente une unité de la seconde décimale de $\log \frac{F}{760}$, c'est-à-dire 0,01 du logarithme. D'autres fois, une division de l'axe des y représente une longueur dix fois plus grande, c'est-à-dire 0,10 du logarithme; la courbe s'élève alors beaucoup moins sur l'axe des x, et sa

courbure est encore moins prononcée. J'ai principalement employé cette seconde échelle pour les liquides très-volatils et pour les gaz liquéfiés par compression.

La planche V représente les courbes que j'ai construites ainsi pour un grand nombre de liquides volatils. L'alcool y figure par trois courbes :

La première a pour ordonnées les forces élastiques de la vapeur d'alcool depuis -22° jusqu'à $+85^{\circ},3$; 1 division de l'échelle des y représente 10 millimètres de pression ;

La seconde commence à $78^{\circ},3$, température d'ébullition de l'alcool sous la pression de 760 millimètres, et se termine à $152^{\circ},0$; les ordonnées représentent $\log \frac{F}{760}$, chaque division de l'axe des y correspondant à 0,010 ;

Enfin, la troisième a également pour ordonnées $\log \frac{F}{760}$; elle comprend les mêmes limites de température que la seconde, mais chaque division de l'axe des y correspond à 0,100.

Pour représenter les forces élastiques qu'une même vapeur saturée présente aux diverses températures, j'ai essayé successivement les diverses formules d'interpolation que l'on a proposées jusqu'à ce jour, et que j'ai énumérées, t. XXI, page 582. J'ai reconnu qu'aucune d'elles ne s'applique aussi exactement aux diverses vapeurs que la formule proposée par M. Biot pour la vapeur d'eau (*Connaissance des temps pour* 1844). Elle a sur la plupart des autres l'avantage de représenter les limites extrêmes les plus probables ; en outre, pour déterminer les cinq constantes qu'elle renferme, il faut faire passer la courbe par cinq points que l'on choisit également espacés entre les limites extrêmes des observations ;

enfin, comme la courbe d'interpolation n'a qu'une faible courbure, on conçoit que si elle coïncide avec la courbe réelle en cinq points également espacés, les deux courbes ne peuvent s'écarter que très-peu dans les points intermédiaires. Le calcul des constantes de cette formule est quelquefois pénible, car il arrive souvent que les coordonnées adoptées pour les points fixes donnent des valeurs imaginaires ou négatives pour les bases des exponentielles; mais on fait disparaître ordinairement ces causes d'impossibilité, et l'on ramène la formule à des conditions réelles, soit en déplaçant un peu les points choisis sur la courbe, soit en faisant subir aux coordonnées des variations très-petites, plus faibles que les erreurs possibles des expériences.

La formule adoptée est

$$\text{Log } F = a + b\alpha^t + c\beta^t.$$

Les constantes ont été calculées sur les cinq valeurs suivantes :

$T_0 = -\ 20^{\circ},$	$F_0 = 3{,}34^{\text{mm}}$
$T_1 = +\ 22{,}5$	$F_1 = 51{,}44$
$T_2 = +\ 65{,}0$	$F_2 = 436{,}90$
$T_3 = +\ 107{,}5$	$F_3 = 2178{,}00$
$T_4 = +\ 150{,}0$	$F^4 = 7258{,}70$

On en déduit

$\text{Log } \alpha = \bar{1}{,}9970499$	
$\text{Log } \beta = \bar{1}{,}9663061$	
$\text{Log } b = 0{,}6951751$	*b* est négatif.
$\text{Log } c = \bar{2}{,}7594230$	*c* est positif.
$a = 5{,}4227785$	

T représentant la température centigrade comptée sur le thermomètre à mercure à partir de 0°, on a $t = T + 20^{\circ}$.

Entre les limites de température — 20° et + 150° où la formule peut être appliquée, le terme $c\,6^t$ a des valeurs très-petites qui n'ont une influence sensible que dans les basses températures. On peut en juger par le tableau suivant, qui représente, pour les mêmes températures, les valeurs F des forces élastiques calculées avec la formule :

$$\text{Log } F = a + b\alpha^t + c6^t,$$

et les valeurs F′ de ces forces élastiques déduites de la formule réduite

$$\text{Log } F' = a + b\alpha^t,$$

dans laquelle les trois constantes a, b, α, conservent les mêmes valeurs.

T	F	F′	Différences. F — F′
°	mm	mm	
— 20	3,34	2,93	0,41
— 15	4,69	4,28	0,41
— 10	6,58	6,19	0,39
— 5	9,21	8,84	0,37
0	12,83	12,47	0,36
+ 5	17,73	17,40	0,33
10	24,30	23,99	0,31
15	33,02	32,74	0,28
20	44,48	44,21	0,27
25	59,35	59,12	0,23
30	78,49	78,28	0,21
35	102,87	102,68	0,19
40	133,64	133,48	0,16
45	172,14	171,99	0,15
50	219,88	219,76	0,12
55	278,61	278,50	0,11
60	350,26	350,17	0,09
65	436,99	436,91	0,08

T	F	F	Différences. F — F'
°	mm	mm	
70	541,21	541,14	0,07
75	665,52	665,46	0,06
80	812,76	812,71	0,05
85	985,97	985,93	0,04
90	1188,43	1188,40	0,03

Les différences entre les valeurs de F données par les deux formules, entre les limites des expériences, sont toujours plus faibles que $\frac{1}{2}$ millimètre; elles ne sont pas négligeables aux basses températures, parce que les forces élastiques sont alors très-petites; mais au-dessus de 50°, les différences sont plus petites que les erreurs d'observation, et l'on peut se contenter de la formule d'interpolation plus simple

$$\text{Log } F = a + b\alpha^t.$$

Le tableau qui suit représente les forces élastiques de la vapeur d'alcool, calculées de 5 en 5°, d'après la formule

$$\text{Log } F = a + b\alpha^t + c\beta^t.$$

Températures du thermomètre à mercure.	Forces élastiques de la vapeur.	$\text{Log } \frac{F}{760}$
°	mm	
— 20	3,34	
— 15	4,69	
— 10	6,58	
— 5	9,21	
0	12,83	
5	17,73	
10	24,30	
15	33,02	
20	44,48	
25	59,35	
30	78,49	

Températures du thermomètre à mercure.	Forces élastiques de la vapeur.	$\text{Log}\,\frac{F}{760}$
°	mm	
35	102,87	
40	133,64	
45	172,14	
50	219,88	
55	278,61	
60	350,26	
65	436,99	
70	541,21	
75	665,52	
80	812,76	0,0291229
85	985,97	0,1130349
90	1188,43	0,1941489
95	1423,52	0,2725519
100	1694,92	0,3483359
105	2006,34	0,4215909
110	2361,63	0,4923982
115	2764,74	0,5608409
120	3219,68	0,6269989
125	3730,41	0,6909429
130	4301,04	0,7527599
135	4935,40	0,8125089
140	5637,00	0,8702339
145	6410,62	0,9260869
150	7258,73	0,9800469
155	8185,02	1,0322059

Les courbes des forces élastiques de la vapeur d'alcool ont été tracées sur la planche V d'après les nombres inscrits dans le tableau précédent; il est donc facile de juger à l'inspection de ces courbes graphiques si la formule représente exactement les observations.

Les séries 1 *a* et 2 *a* ont donné les forces élastiques de la vapeur dans l'état statique pour les températures comprises

entre -21° et $+43^\circ$; la courbe des forces élastiques, construite d'après la formule, représente parfaitement toutes ces observations.

Les points des séries 3 *a*, 4 *a* et 5 *a* ont été obtenus par la méthode des ébullitions depuis $+25^\circ$ jusqu'à $+78^\circ,3$, température d'ébullition de l'alcool sous la pression de l'atmosphère; ils s'accordent parfaitement entre eux, mais ils sont généralement au-dessous de la courbe de la formule; les points de la série 5 s'en écartent le moins et ils se placent complétement sur la courbe à partir de 60°. Si l'on compare les points des séries 1 et 2 obtenus par la méthode statique aux points des séries 3, 4 et 5 déterminés par la méthode dynamique, entre les températures où l'on a fait des observations par les deux méthodes, on reconnaît que la courbe dynamique est sensiblement au-dessous de la courbe statique. Cela semble annoncer que l'alcool, malgré les soins extrêmes qu'on a mis à le purifier, renferme encore des traces de matières étrangères (page 341).

Les séries 6 *a* et 7 *a* commencent à $78^\circ,3$, température d'ébullition de l'alcool sous la pression de l'atmosphère, et s'étendent jusqu'à $152^\circ,2$, ébullition de l'alcool sous la pression de 10 atmosphères. Pour reconnaître les divergences des points de ces séries avec la formule, il faut comparer leurs positions avec la courbe de la planche V où l'on a pris pour ordonnées les $\log \frac{F}{760}$. On reconnaît d'abord que les points 6 *a* sont généralement plus bas que les points 7 *a*; l'écart est surtout sensible entre 98° et 121°, qui est la température la plus élevée observée dans la série 6. La courbe interpolée est au-dessus des points 6 *a*, mais elle coïncide presque complétement avec

les points $7a$; la raison en est que l'on a pris les deux dernières constantes qui ont servi au calcul de la formule, savoir

$$t_4 = 150^\circ,0, \quad F_4 = 7258^{mm},70 \quad \text{et} \quad t_3 = 107,5, \quad F_3 = 2178,0$$

d'après les observations de la série 7.

Les différences que l'on reconnaît ainsi souvent entre les courbes construites sur les points des diverses séries tiennent fréquemment à des déplacements que les points fixes des thermomètres peuvent subir pendant la durée même des expériences; mais on doit aussi les attribuer, en partie, à ce que le liquide employé pour les différentes séries n'est pas toujours absolument identique. Je me suis attaché, à dessein, à ne pas employer le même alcool pour toutes les séries; j'employais de l'alcool d'origines diverses et quelquefois l'alcool qui avait servi pour une série était soumis à une nouvelle purification avant d'être utilisé pour une autre. Au reste, les divergences dont je parle ici sont très-petites; elles ne répondent jamais qu'à une petite fraction d'un degré de température.

Il est important de remarquer que les températures inscrites dans ces tableaux sont celles qui sont données immédiatement par les thermomètres à mercure. Or, j'ai démontré, t. XXI, page 230, que les thermomètres à mercure ne marchent pas d'accord au delà des points fixes qui ont servi à régler leurs échelles. Les différences, assez petites quand les instruments sont construits en verre de même nature, deviennent considérables lorsque le verre est de composition différente. Pour que les résultats soient comparables il faut que les températures soient données par le thermomètre à air. Dans mes expériences sur les températures d'ébul-

lition de l'eau sous haute pression (t. XXI, page 538) j'ai eu soin de déterminer simultanément la température du thermomètre à air et celles qui étaient indiquées par des thermomètres à mercure. Il eût été difficile de suivre la même marche pour les autres liquides, qu'on n'aurait pas obtenus purs en quantité suffisante. Il fallait avoir recours à des chaudières de dimensions plus petites et se contenter des indications du thermomètre à mercure. Mais il est facile de transformer ces indications en celles qui auraient été fournies par le thermomètre à air, parce que les thermomètres à mercure dont je me suis servi pour les températures d'ébullition de l'alcool sont les mêmes que ceux qui ont été employés pour les expériences sur la vapeur d'eau, et l'on trouve dans les tableaux du t. XXI, page 559 et suivantes, tous les éléments de la comparaison de ces thermomètres avec le thermomètre à air, les instruments étant placés dans des conditions semblables, et soumis à des corrections analogues. J'extrais de ces tableaux les données suivantes qui se rapportent aux thermomètres n° 0, n° 10, et s'appliquent également aux n° 11 et n° 12 construits avec le même cristal de Choisy-le-Roi et qui marchent d'accord avec les deux premiers.

SÉRIE X, TOME XXI, PAGE 562.

THERMOMÈTRE A AIR.	THERMOMÈTRES A MERCURE.		EXCÉDANTS DES THERMOMÈTRES à mercure SUR LE THERMOMÈTRE A AIR.	
	N° 0.	N° 10.	N° 0.	N° 10.
99°,75	99°,75	99°,75	0°,00	0°,00
125,70	125,80	125,78	0,10	0,08
134,51	134,71	134,74	0,20	0,23
138,98	139,17	139,17	0,19	0,19
145,26	145,51	145,57	0,25	0,31
149,56	149,85	149,95	0,29	0,39
153,90	154,33	154,32	0,43	0,42
157,32	157,69	157,80	0,37	0,48
161,16	161,61	161,76	0,45	0,60
163,83	164,31	164,46	0,48	0,63
167,40	167,94	168,08	0,54	0,68

SÉRIE Y, TOME XXI, PAGE 564.

99°,92	99°,92	99°,92	0°,00	0°,00
160,58	161,18	161,16	0,60	0,58
166,99	167,60	167,57	0,61	0,58
175,64	176,33	176,30	0,69	0,66
180,23	181,21	181,11	0,98	0,88
185,88	186,99	186,82	1,11	0,94
189,11	190,05	190,07	0,94	0,96
192,81	193,96	193,85	1,15	1,04
194,48	195,55	195,55	1,07	1,07
203,31	204,48	204,48	1,17	1,17
208,27	209,63	209,60	1,36	1,33
212,19	213,72	213,63	1,53	1,44
217,81	219,47	219,42	1,66	1,61

SÉRIE Z, TOME XXI, PAGE 568.

THERMOMÈTRE A AIR.	THERMOMÈTRES A MERCURE.		EXCÉDANTS DES THERMOMÈTRES à mercure SUR LE THERMOMÈTRE A AIR.	
	N° 0.	N° 10.	N° 0.	N° 10.
99°,79	99°,79	99°,79	0°,00	0°,00
116,33	116,38	116,44	0,05	0,11
124,92	125,08	125,17	0,16	0,25
131,76	131,99	132,03	0,23	0,27
138,61	138,91	138,95	0,30	0,34
145,85	146,25	146,32	0,40	0,47
149,03	149,40	149,52	0,37	0,49
151,39	151,79	151,93	0,40	0,54
155,26	155,75	155,81	0,49	0,55
157,59	158,10	158,17	0,51	0,58
159,95	160,44	160,49	0,49	0,54
160,28	160,78	160,84	0,50	0,56
162,04	162,60	162,70	0,56	0,66
164,51	165,16	165,29	0,65	0,78
168,61	169,31	169,41	0,70	0,80
171,98	172,79	172,83	0,81	0,85
176,48	177,38	177,42	0,90	0,94
179,53	180,50	180,53	0,97	1,00
183,02	184,14	184,10	1,12	1,08
186,04	187,00	187,07	0,96	1,03
190,32	191,40	191,47	1,08	1,15
193,01	194,16	194,22	1,15	1,21
196,23	197,41	197,54	1,18	1,31
201,88	203,15	203,25	1,27	1,37
210,39	211,89	211,99	1,50	1,60
214,79	216,47	216,57	1,68	1,78
218,47	220,13	220,23	1,66	1,76
222,40	224,34	224,31	1,94	1,91
226,91	228,96	228,87	2,05	1,96
230,54	232,64	232,56	2,10	2,02

Si l'on compare les indications des mêmes thermomètres à mercure n° 0 et n° 10 par rapport au thermomètre à air, dans les trois séries X, Y, Z, on reconnaît que ces instruments ne présentent pas toujours rigoureusement des différences identiques aux mêmes températures. Ainsi dans les deux séries X et Z, le thermomètre n° 10 est presque toujours plus haut de 0°,10 que le n° 0, tandis que dans la série Y c'est le n° 0 qui dépasse le n° 10 de la même quantité environ. Des différences de cet ordre se rencontrent fréquemment, et sans qu'on puisse les éviter, entre des thermomètres à mercure exposés plus ou moins longtemps à de hautes températures; elles sont dues aux causes qui produisent les déplacements capricieux des points fixes des échelles. J'admettrai donc que les thermomètres à mercure n° 0, n° 10, n° 11 et n° 12 marchent d'accord entre 100° et 230°, et qu'ils présentent, par rapport au thermomètre à air normal, les différences suivantes qui ont été déduites d'une courbe graphique:

Thermomètres à mercure. N°s 0, 10, 11 et 12.	Thermomètre à air.	Excès des thermomètres à mercure sur le thermomètre à air.
100°	100°,00	0,00
110	109,95	0,05
120	119,89	0,11
130	129,82	0,18
140	139,73	0,27
150	149,63	0,37
160	159,52	0,48
170	169,39	0,61
180	179,24	0,76
190	189,04	0,96
200	198,80	1,20
210	208,52	1,48
220	218,20	1,80
230	227,85	2,15

A l'aide de cette table, il est facile de transformer les températures du thermomètre à mercure inscrites dans les tableaux précédents en celles que le thermomètre à air aurait indiquées dans les mêmes circonstances. Je me suis contenté de faire cette transformation sur les éléments de la formule d'interpolation de la page 362. A cet effet j'ai pris, sur la courbe graphique de comparaison du thermomètre à air avec les thermomètres à mercure, les températures du thermomètre à mercure qui correspondent aux températures 107°,5 et 150°,0, prises sur le thermomètre à air; j'ai calculé par la formule de la page 362 les forces élastiques de la vapeur d'alcool qui correspondent à ces températures du thermomètre à mercure; enfin j'ai fait subir à ces forces élastiques calculées de très-petites corrections qui les rapprochaient encore des données de l'observation. J'ai obtenu ainsi les données suivantes:

$t_0 = -\ 20°$	$F_0 = 3^{mm},34$
$t_1 = +\ 22,5$	$F_1 = 51,44$
$t_2 = +\ 65,0$	$F_2 = 436,90$
$t_3 = 107,5$	$F_3 = 2183,20$
$t_4 = 150,0$	$F_4 = 7318,40$

sur lesquelles j'ai calculé les constantes de la formule

$$\log F = a + b\alpha^t + c\beta^t;$$

j'ai trouvé ainsi :

$a = 5,4562028$	
$b = -\ 4,9809960$	$\log b = 0,6973161$
$c = +\ 0,0485397$	$\log c = \bar{2},6860975$

$$\log \alpha = \bar{1},9970857$$
$$\log \beta = \bar{1},9409485$$
$$t = T + 20$$

J'ai admis que les thermomètres à mercure marchaient d'accord avec le thermomètre à air depuis — 20° jusqu'à + 100°; cela n'est pas absolument vrai, comme je l'ai déjà dit, t. XXI, page 238; mais les différences que j'ai trouvées pour mes thermomètres actuels, dans des expériences qui ont été faites exprès pour cet objet, sont tellement petites qu'il m'est impossible de les fixer avec quelque certitude.

La formule que je viens d'indiquer représente donc les forces élastiques de la vapeur d'alcool, lorsque les températures sont prises sur le thermomètre à air. Le terme $c\beta^t$ y prend des valeurs encore plus petites que dans la formule de la page 362, où les températures sont prises sur le thermomètre à mercure. Je représente par F les forces élastiques calculées avec la formule

$$\log F = a + b\alpha^t + c\beta^t,$$

et par F′ celles que je déduis de la formule réduite

$$\log F' = a + b\alpha^t,$$

alors je trouve

T	F	F′	Différence. F — F′
°	mm	mm	mm
— 20	3,34	2,99	0,35
— 15	5,10	4,82	0,28
— 10	6,47	6,28	0,19
— 5	9,09	8,96	0,13
0	12,70	12,61	0,09
+ 5	17,62	17,56	0,06
+ 10	24,23	24,18	0,05
+ 15	32,98	32,95	0,03
+ 20	44,46	44,44	0,02

Ainsi la différence entre les nombres donnés par les deux formules n'est un peu notable qu'entre — 20° et 0°, où les

forces élastiques sont très-faibles, et l'on peut employer la formule réduite pour toutes les températures qui sont au-dessus de o.

Le tableau suivant donne les forces élastiques calculées de la vapeur d'alcool pour des températures prises sur le thermomètre à air.

Températures du thermomètre à air.	Forces élastiques de la vapeur.
°	mm
— 20	3,34
— 15	5,10
— 10	6,47
— 5	9,09
0	12,70
+ 5	17,62
10	24,23
15	32,98
20	44,46
25	59,37
30	78,52
35	102,91
40	133,69
45	172,18
50	219,90
55	278,59
60	350,21
65	436,90
70	541,15
75	665,54
80	812,91
85	986,40
90	1189,30
95	1425,13
100	1697,55
105	2010,38
110	2367,64

Températures du thermomètre à air.	Forces élastiques de la vapeur.
°	mm
115	2773,40
120	3231,73
125	3746,88
130	4323,00
135	4964,22
140	5674,59
145	6458,10
150	7318,40
155	8259,19

Éther $C^4H^{10}O$.

L'éther qui a servi pour mes expériences a été préparé exprès, dans une fabrique de produits chimiques, avec de l'alcool très-pur. L'éther ainsi préparé de la veille a été agité, à plusieurs reprises, avec une dissolution aqueuse concentrée de potasse caustique, puis distillé au bain-marie. On l'a soumis à de nouvelles distillations, après l'avoir fait digérer, chaque fois, pendant vingt-quatre heures avec du chlorure de calcium fondu et pulvérisé.

J'ai rencontré pour l'éther de grandes difficultés à obtenir un liquide toujours parfaitement identique, au moins dans ses propriétés physiques. De l'éther récemment préparé, qui montrait une température bien constante pendant toute sa distillation sous la pression de l'atmosphère, ayant été conservé pendant plusieurs mois dans un ballon scellé à la lampe et privé d'air, a donné une température d'ébullition notablement différente, et successivement croissante, dans une nouvelle distillation qu'on lui a fait subir. Sa composition chimique n'avait pas changé sensiblement, car l'analyse a donné les mêmes nombres sur les premières

et sur les dernières parties distillées. De plus, ayant eu occasion pour des expériences spéciales, de distiller un grand nombre de fois de l'éther sous de très-faibles pressions, j'ai reconnu que cet éther avait subi au bout de quelque temps une altération notable. Les premières parties qui passaient alors à la distillation sous très-faibles pressions avaient des forces élastiques très-supérieures à celles qui distillaient à la fin, même à la température de la glace fondante. Ainsi l'éther avait subi une véritable altération dans sa constitution physique par une ébullition sous de faibles pressions où sa température n'avait varié que de — 18° à + 15°. Ces variations de constitution ont été reconnues, d'une manière encore plus frappante, dans les recherches que j'ai faites sur les chaleurs latentes de vaporisation de l'éther sous faibles pressions; j'y reviendrai dans un des Mémoires suivants.

PREMIÈRE SÉRIE (janvier 1844).

Les points sont marqués 1 *b* sur la courbe de la planche V.

Ces expériences, qui se rapportent à des températures inférieures à 0°, ont été faites avec l'appareil décrit t. XXI, page 492; les forces élastiques de la vapeur d'éther saturée et en repos dans le vide sont mesurées directement, les températures de l'espace restant sensiblement constantes pendant la durée de chaque observation. La force élastique de l'air sec à 0° resté dans le ballon était de $1^{mm},02$.

Températures.	Forces élastiques.
°	mm
— 18,33	74,39
— 16,69	80,16
— 15,91	83,75

Températures.	Forces élastiques.
°	mm
— 14,96	88,15
— 13,42	95,47
— 12,26	101,09
— 10,79	109,02
— 9,51	116,08
— 8,46	122,47
— 7,23	130,17
— 5,68	140,66
— 4,08	151,58
— 2,07	166,62
— 0,08	181,70

DEUXIÈME SÉRIE (février 1844).

Les points sont marqués 2*b* sur la courbe de la planche V.

On a cherché encore à déterminer directement les forces élastiques que prend la vapeur d'éther à saturation pour les diverses températures; mais afin de pouvoir pousser les expériences jusqu'à ce que la force élastique de la vapeur fît équilibre à la pression de l'atmosphère, il a été nécessaire de modifier l'appareil décrit t. XXI, page 489, qui ne permettait pas de mesurer avec précision des forces élastiques supérieures à 400 millimètres. L'appareil se compose toujours d'un ballon en verre A renfermant une ampoule fermée à la lampe et qui contient le liquide dont on veut étudier les forces élastiques de vapeur; mais le manomètre barométrique des figures 4 et 5, planche II, t. XXI, est remplacé par le système des trois tubes représenté par la figure 4, planche IV, t. XXVI. Une tubulure en fonte à trois branches réunit les trois tubes de verre verticaux qui s'élèvent dans la cuve FE'. Le tube *ab* communique par un tube capillaire, recourbé,

avec le ballon A, et par la tubulure en fonte *mn* avec le tube *cd*, qui est un baromètre. La même tubulure *mnr* établit la communication des deux tubes *ab* et *cd* avec le troisième tube *ef*, qui communique librement avec l'atmosphère par son orifice supérieur. Un robinet à trois voies *r* permet de séparer, à volonté, le tube *ef* des tubes *ab* et *cd*, et de faire écouler une portion du mercure, si cela est nécessaire, pour amener le niveau du mercure à un même repère α tracé sur le tube *ab*, si l'on veut maintenir constante la capacité du ballon.

Le baromètre *cd* ne pouvait pas être construit dans les conditions ordinaires, parce qu'il eût été difficile de faire bouillir complétement le mercure qui le remplit. On a établi ce baromètre de la manière suivante : le tube *cd* était mastiqué dans la tubulure *mn* et maintenu dans une position verticale invariable; il se terminait en haut par un tube capillaire que l'on faisait communiquer avec une machine pneumatique. Une petite quantité de mercure ayant été versée par le tube *ef*, le robinet *r* étant tourné dans la position qui intercepte la communication avec le tube *ef*, on faisait agir la machine pneumatique, qui faisait ainsi le vide dans le ballon A par l'intermédiaire du baromètre *cd* et du tube *ab*, puis on laissait rentrer de l'air parfaitement desséché. On répétait ces opérations un grand nombre de fois, afin d'enlever complétement l'humidité des tubes. Dans la dernière opération, le vide étant aussi parfait que possible, et le tube *ef* étant rempli de mercure bien desséché, on tournait faiblement le robinet *r*. Le mercure s'élevait alors lentement dans les tubes *ab* et *cd*, la machine pneumatique continuant à fonctionner; lorsqu'il était parvenu dans

les tubes capillaires supérieurs, on fermait à la lampe celui qui termine le tube barométrique. On faisait couler ensuite une portion de mercure par le robinet *r* pour affleurer le mercure au repère α du tube *ab*. Le repère α est placé de manière à donner une chambre barométrique suffisante au baromètre *cd*.

On obtient la force élastique de l'air sec resté dans le ballon, en mesurant au cathétomètre la différence de hauteur du mercure dans le tube *ab* et dans le baromètre *cd*. L'ampoule renfermant le liquide volatil ayant été cassée par le procédé qui a été décrit t. XXI, page 490, la vapeur se répandait dans le ballon et ajoutait sa tension à celle de l'air qui s'y trouvait. En retranchant de la somme des deux tensions celle qui appartient à l'air sec et qu'il est facile de calculer pour toutes les températures, on a la force élastique de la vapeur.

Pour toutes les températures auxquelles la somme des deux tensions ne dépasse pas $0^{m},400$, on mesurait cette somme par la différence de hauteur du mercure dans le tube *ab* et dans le baromètre *cd*; le sommet du mercure dans le tube *ab* restait au-dessus du fond de la cuve FE', et tout l'espace occupé par la vapeur était à la température de l'eau de la cuve. Le volume occupé par la petite quantité d'air du ballon changeait un peu aux diverses températures, par suite de la variation du niveau du mercure dans le tube *ab*; mais il était facile de connaître ce volume pour chaque cas et de faire la correction nécessaire.

Pour les températures plus élevées, lorsque la force élastique de la vapeur dépassait $0^{m},400$, on ne la déterminait plus à l'aide du baromètre *cd*, on ouvrait le robinet *r* et on

établissait la communication avec le tube *ef*. On versait du mercure dans ce dernier tube, afin de faire monter le mercure au niveau α dans le tube *ab*; le mercure s'élevait alors dans le tube *ef* au-dessus du fond du vase FE', et l'on obtenait la force élastique de la vapeur en retranchant la différence des niveaux du mercure dans les tubes *ab* et *ef* de la hauteur d'un baromètre fixe que l'on observait simultanément. Il est inutile de dire que ces diverses hauteurs de mercure recevaient les corrections qui convenaient à leurs températures.

A l'aide de cette disposition d'appareil, il m'était permis de mesurer les forces élastiques d'une vapeur depuis les tensions les plus faibles jusqu'à celles qui dépassent une atmosphère. Mais il faut bien des précautions pour obtenir des résultats exacts. Une première difficulté provient des réfractions inégales et variables que la glace qui ferme la cuve VV' et l'eau qui la remplit produisent aux rayons de lumière pour les diverses températures. J'ai remédié à cette cause d'erreur en traçant sur les trois tubes de verre *ab*, *cd* et *ef* des divisions par centimètres, que je relevais au cathétomètre dans le voisinage des niveaux du mercure dans les tubes. Je mesurais également les positions respectives des divisions tracées sur les trois tubes à l'aide du cathétomètre, après avoir enlevé la cuve FE'. On doit craindre aussi que le baromètre *cd* ne soit pas parfaitement exact. J'avais soin de le vérifier avant de commencer une série d'expériences, en le comparant à un baromètre normal. Malgré toutes ces précautions, j'ai constaté plusieurs fois de petites incertitudes qui atteignaient rarement 2 millimètres, même pour des forces élastiques dépassant 350 millimètres.

La force élastique de l'air sec resté dans le ballon était de $2^{mm},85$ à 0°.

	Températures.	Forces élastiques.	
	o	mm	
Appareil barométrique...	7,34	256,13	
«	12,37	316,71	
«	16,52	375,22	Différence = 1,60
Appareil manométrique...	16,52	376,82	
«	21,17	453,53	
«	24,46	515,80	
«	29,26	617,94	
«	36,44	797,78	

On remarque, dans le tableau qui précède, deux expériences qui ont été faites à la même température de $16^{o},52$; mais pour la première on a déterminé la force élastique de la vapeur par l'observation du baromètre de la cuve, tandis que pour la seconde on s'est servi du manomètre : les deux forces élastiques ne sont pas égales; la seconde est plus grande que la première de $1^{mm},60$. Le même fait s'est présenté dans presque toutes les expériences qui ont été faites avec cet appareil, et il m'a été impossible d'en trouver la cause. J'ai même fait plusieurs recherches spéciales pour la chercher. Le ballon renfermant de l'air qui exerçait à 0° une force élastique de $2^{mm},99$, on a eu :

TEMPÉRATURE de LA VAPEUR.	FORCE ÉLASTIQUE DE LA VAPEUR		DIFFÉRENCE.
	par LE BAROMÈTRE.	par LE MANOMÈTRE.	
o	mm	mm	mm
9,17	274,48	275,64	1,16
19,64	391,94	393,60	1,66
92,9	276,17	277,37	1,20

D'après ces déterminations la différence absolue paraîtrait augmenter avec la force élastique.

TROISIÈME SÉRIE (mars 1845).

Les points sont marqués 3 *b* sur la courbe de la planche V.

Les expériences de cette série ont été faites principalement pour déterminer, par la *méthode statique*, les forces élastiques de la vapeur d'éther dans les hautes températures, afin de pouvoir comparer plus nettement, et dans une grande étendue de températures, les résultats obtenus par cette méthode avec ceux que l'on déduit de la *méthode dynamique*. L'appareil que j'ai décrit, page 377, et qui a été employé pour la seconde série, pouvait servir pour ces recherches; mais comme mon but n'était pas de déterminer les forces élastiques aux très-basses températures, j'ai supprimé le tube barométrique et j'ai adopté la disposition que je vais décrire.

Je remplace l'appareil en verre *feabcd* (planche IV, fig. 1) par le tube *feabcd* de la figure 8, qui est muni d'un tube capillaire vertical *gh*, portant à son extrémité un robinet en acier *r*. Ce tube est mastiqué sur la pièce en fonte à robinet *d*R*m*. Un tube en verre *mn*, de 2 mètres de longueur, est mastiqué dans la seconde tubulure *mn*. L'appareil est placé dans la cuve FE', comme le montre la figure 3.

Pour sécher complétement l'appareil, on fait communiquer le tube *fe*, à l'aide d'un tube de caoutchouc, avec une machine pneumatique, et le tube *mn* avec un flacon rempli de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré. En

faisant jouer la machine pneumatique, on fait passer à travers l'appareil un courant d'air sec qui en dessèche complétement les parois. On introduit ensuite l'éther par le tube *fe*, de manière à remplir environ à moitié la capacité *ab*, et l'on ferme à la lampe l'extrémité *f* du tube *fe*. On verse de même du mercure dans le tube *mn*, jusqu'à ce que le mercure s'élève de 1 à 2 décimètres dans le tube *dc*; enfin on met le robinet R dans la position qui intercepte la communication des tubes *cd* et *mn*, et l'on verse du mercure dans le tube *mn* jusqu'à une hauteur de 1 mètre environ.

On fait communiquer maintenant le tube capillaire *gh* avec la machine pneumatique, le robinet *r* étant ouvert. En faisant le vide, l'éther du récipient *ab* entre en ébullition et chasse complétement l'air de l'appareil. A mesure que la machine enlève la vapeur d'éther, on laisse le mercure passer lentement du tube *mn* dans le tube *cd*, en ouvrant partiellement le robinet R. Lorsque le mercure a dépassé le niveau *g*, et s'élève dans le tube capillaire *gh*, on ferme le robinet *r*. L'appareil est alors disposé pour l'expérience. Les forces élastiques ne sont ainsi mesurées que par l'appareil manométrique; elles sont égales à la hauteur du baromètre, diminuée ou augmentée de la différence de hauteur des colonnes mercurielles dans les deux tubes *cd* et *mn*.

On peut facilement mesurer ainsi les forces élastiques qui ne dépassent pas 1 $\frac{1}{2}$ atmosphères. Lorsque le mercure du tube *mn* s'élève au-dessus de la cuve FE', l'évaluation de sa température devient incertaine. On adapte alors au tube *mn*, à l'aide d'une tubulure, un tube de plomb qui communique avec le récipient à air W de la figure 5. On comprime l'air dans le réservoir W, de façon à maintenir les colonnes mer-

curielles des tubes *cd* et *mn* à peu près de niveau pour les diverses températures que l'on donne à l'eau de la cuve. La force élastique de la vapeur est alors égale à la hauteur du baromètre, augmentée de la pression qui est indiquée par le manomètre à air libre du réservoir W, enfin augmentée ou diminuée de la différence de niveau des tubes *cd* et *mn*.

Les expériences de la troisième série ont été faites avec le même éther que celui qui avait été employé pour les deux séries précédentes ; mais comme le liquide était resté pendant un an dans un flacon bouché à l'émeri, on l'a distillé de nouveau sur de la chaux vive.

Températures.	Forces élastiques.	$\text{Log}\ \frac{F}{760}$
°	mm	
0	181,65	»
13,58	327,71	»
22,34	469,17	»
22,81	477,46	»
30,59	640,01	»
35,73	772,92	0,0073209
36,29	785,47	0,9143160
44,32	1038,46	0,1355762
50,19	1256,93	0,2184871
57,18	1566,65	0,3141445
64,18	1925,73	0,4037750
72,38	2433,99	0,5055070
77,59	2803,30	0,5668560

QUATRIÈME SÉRIE (février 1844).

Les points sont marqués 4 *b* sur la courbe de la planche V.

On a déterminé les températures d'ébullition de l'éther, sous différentes pressions, dans l'appareil représenté t. XXI, planche II, figure 1.

TEMPÉRATURES				PRESSION sous laquelle l'ébullition a lieu.	Log $\frac{F}{760}$
DE LA VAPEUR			DU LIQUIDE BOUILLANT.		
N° A.	N° M.	MOYENNE.	N° n.		
16°,42	16°,37	16°,40	16°,27	375mm,52	
17,63	17,56	17,60	17,45	395,01	
23,94	23,96	23,95	23,84	511,80	
25,67	25,67	25,67	»	546,94	
30,63	30,59	30,61	»	652,34	
32,57	32,54	32,56	»	699,73	
34,61	34,57	34,59	»	753,35	
N° 7.	N° A		N° M.		
37°,21	37°,31	37°,26	37°,32	835mm,04	0,0408937
40,23	40,28	40,26	40,32	921,76	0,0838043
42,87	42,93	42,90	43,00	1017,00	0,1265073
45,88	45,99	45,94	46,00	1112,84	0,1656035
47,93	48,01	47,97	47,99	1189,41	0,1945143
51,28	51,41	51,35	51,43	1324,60	0,2412712
53,89	54,04	53,97	54,01	1435,14	0,2760686
56,01	56,11	56,06	56,08	1534,68	0,3052099
58,24	58,39	58,32	58,36	1643,06	0,3348504
61,01	61,08	61,05	61,10	1781,25	0,3698991
64,47	64,67	64,57	64,53	1971,88	0,4140713
67,11	67,23	67,17	67,14	2127,08	0,4469743
70,70	70,84	70,77	70,69	2350,93	0,4904206
68,69	68,83	68,76	68,71	2227,42	0,4669847
70,66	70,79	70,73	70,64	2348,51	0,4899770
72,81	72,93	72,87	72,81	2491,47	0,5156473
74,80	74,93	74,87	74,81	2628,84	0,5389439
75,56	75,70	75,63	75,56	2684,97	0,5481307
77,54	77,63	77,59	77,46	2827,19	0,5705427
79,77	79,81	79,79	79,68	2999,14	0,5961773
33,71	33,78	33,75	33,78	731,36	

CINQUIÈME SÉRIE (22 septembre 1847).

Les points sont marqués 5 *b* sur la courbe de la planche V.

Les températures d'ébullition de l'éther sous diverses pres-

sions ont été déterminées dans la chaudière qui a servi à la 7me série sur l'alcool, et pour laquelle on pouvait monter les pressions plus haut que pour celle qui a été appliquée à la série 4.

TEMPÉRATURE DE LA VAPEUR.			PRESSION sous laquelle l'ébullition a lieu.	$\text{Log}\ \frac{F}{760}$
N° 7.	N° 8.	MOYENNE.		
34°,47	34°,42	34°,44	760mm,42	
34,47	34,42	34,44	760,42	
58,78	58,68	58,73	1680,42	0,3145991
58,72	58,63	58,67	1679,92	»
75,05	75,05	75,05	2668,68	0,5454862
75,06	75,01	75,04	2665,23	»
89,01	89,08	89,04	3819,72	0,7012157
89,08	89,06	89,07	3809,62	«
89,01	88,83	88,92	3801,82	»
94,77	94,83	94,80	4372,87	0,7609559
94,71	94,74	94,73	4364,42	»
61,28	61,15	61,21	1807,79	0,3763368
61,31	61,18	61,24	1807,79	»
74,13	74,05	74,09	2501,06	0,5326706
74,14	74,05	74,10	2500,55	»
82,76	82,70	82,73	3249,58	0,6310103
82,74	82,69	82,72	3248,58	»
90,41	90,37	90,39	3934,86	0,7141201
90,40	90,38	90,39	3931,66	»
97,19	97,18	97,18	4627,13	0,7844953
97,17	97,21	97,19	4625,13	»
N° 11.	N° 0.			
96°,89	96°,96	96°,92	4689mm,86	0,7809896
96,93	96,91	96,92	4582,87	»
100,13	100,18	100,15	4939,32	0,8128511
100,09	100,14	100,11	4933,37	»
100,45	100,45	100,45	5078,33	0,8249048

TEMPÉRATURE DE LA VAPEUR.			PRESSION sous laquelle l'ébullition a lieu.	$\text{Log}\ \frac{F}{760}$
N° 11.	N° 0.	MOYENNE.		
100°,49	100°,45	100°,47	5078mm,73	
104,72	104,82	104,77	5589,41	0,8665516
104,72	104,78	104,75	5585,92	»
109,01	109,06	109,03	6139,75	0,9073336
108,99	109,06	109,03	6132,82	»
111,95	111,91	111,93	6520,64	0,9334740
111,88	111,91	111,89	6506,64	»
116,06	116,00	116,03	7084,53	0,9694956
115,83	115,89	115,86	7048,14	»
N° 7.	N° 8.			
34°,76	34°,69	34°,72	765mm,00	0,0023478
34,76	34,69	34,72	765,00	»
76,45	76,43	76,44	2750,54	0,5585980
76,47	76,44	76,45	2749,54	»
76,30	76,30	76,30	2741,05	»
92,99	92,99	92,99	4165,41	0,7388431
92,96	92,97	92,96	4161,91	»
N° 11.	N° 0.			
106°,19	106°,28	106°,23	5651mm,11	0,8713194
106,21	106,24	106,22	5643,11	»
113,33	113,36	113,35	6596,70	0,9385131
113,27	113,34	113,30	6582,25	»
113,25	113,30	113,28	6574,76	»

Pour obtenir une formule générale qui représente les

forces élastiques de la vapeur d'éther entre les limites de températures — 20° et + 120° atteintes dans les expériences, j'ai procédé exactement comme je l'ai décrit au sujet de l'alcool, page 358. J'ai admis de même la formule à cinq constantes

$$\text{Log } F = a + b\alpha^t + c\beta^t.$$

Les constantes ont été calculées d'après les éléments suivants :

$T_0 = -18{,}0°$	$F_0 = 75{,}1^{mm}$
$T_1 = 15{,}5$	$F_1 = 361{,}0$
$T_2 = 49{,}0$	$F_2 = 1228{,}0$
$T_3 = 82{,}5$	$F_3 = 3227{,}5$
$T_4 = 116{,}0$	$F_4 = 7075{,}1$

desquels on déduit

$$a = 4{,}8657059$$
$$\text{Log } b = \bar{3}{,}5893121$$
$$\text{Log } c = 0{,}4762440$$
$$\text{Log } \alpha = 0{,}0086237$$
$$\text{Log } \beta = \bar{1}{,}9966701$$

c étant négatif, la formule doit être écrite :

$$\text{Log } F = a + b\alpha^t - c\beta^t.$$

T représentant les températures centigrades comptées depuis celle de la glace fondante, on a

$$t = T + 18.$$

J'ai calculé avec cette formule les forces élastiques de la vapeur d'éther entre les limites extrêmes observées de — 18° à + 120°, pour des températures croissantes de 5 en 5 degrés :

Températures du thermomètre à mercure.	Forces élastiques de la vapeur.	$\frac{F}{760}$
°	mm	
— 20,0	67,49	
— 15,0	87,89	
— 10,0	113,35	
— 5,0	144,82	
0,0	183,34	
+ 5,0	230,11	
+ 10	286,40	
15	353,62	
20	433,26	
25	526,93	
30	636,33	
35	763,27	0,0018623
40	909,59	0,0780303
45	1077,22	0,1514923
50	1271,12	0,2233743
55	1484,59	0,2907923
60	1728,52	0,3568613
65	2002,13	0,4206793
70	2307,81	0,4823863
75	2647,75	0,5420633
80	3024,41	0,5998273
85	3440,30	0,6557823
90	3898,05	0,7100343
95	4400,55	0,7626933
100	4950,81	0,8138623
105	5552,18	0,8636500
110	6208,37	0,9121643
115	6923,55	0,9595153
120	7702,20	1,0058073

D'après les éléments de cette table, j'ai tracé sur la planche la courbe des forces élastiques de la vapeur d'éther entre $-20°$ et $+44°$, et la courbe des log $\frac{F}{760}$ de $+35°$ à $+120°$. Par la manière dont ces courbes cheminent entre les croix

qui représentent les points donnés par l'observation directe, on peut juger comment la formule satisfait aux diverses séries.

Les séries 1, 2 et 3 ont été obtenues par la méthode statique. Les points de la première série qui se rapportent à des températures inférieures à 0° sont constamment au-dessus de la courbe d'une très-petite quantité. Les points de la deuxième série se placent presque exactement sur la courbe. Tous les points de la troisième série sont notablement au-dessous de la courbe graphique, et sensiblement de la même fraction de la force élastique. Nous avons déjà dit (page 384) que le liquide employé pour la troisième série avait été pris dans le même flacon que celui qui a servi pour les séries 1 et 2. Seulement les expériences de la troisième série ont été faites un an après, et l'éther était resté tout ce temps dans un flacon hermétiquement bouché, qu'il remplissait presque complétement. L'éther n'avait donc pu subir qu'une modification moléculaire qui n'était probablement que partielle, mais cette modification était suffisante pour changer sensiblement les forces élastiques (1).

Les séries 4 et 5 ont été obtenues par la méthode dynamique; les points de ces deux séries suivent la courbe graphique d'une manière satisfaisante. Les points n° 5 se sépa-

(1) Pour constater plus nettement ces modifications moléculaires que l'éther paraît éprouver spontanément, j'ai placé ce qui me restait de l'éther des séries 1, 2 et 3 dans deux ballons qui en étaient presque complétement remplis, et j'ai fermé le col de ces ballons à la lampe.

Au bout de six mois, j'ai ouvert l'un de ces ballons et j'ai déterminé les forces

rent davantage de la courbe dans les hautes températures, entre 90° et 116°, mais ils sont tantôt au-dessus, tantôt au-dessous.

On peut déduire également de ces expériences sur l'éther que les forces élastiques de la vapeur, déterminées par la méthode statique et par la méthode dynamique, coïncident parfaitement lorsque la substance est homogène; on trouve, en effet, un accord très-satisfaisant, pour les mêmes températures, entre les points des séries 2, 4 et 5 qui ont été obtenus par les deux méthodes. On peut déduire la même conclusion de la troisième série, car la courbe graphique qui est donnée par cette série, exécutée par la méthode statique, bien qu'elle ne coïncide pas avec la courbe de la formule de la page 387, et qui est déduite d'expériences faites par les

---

élastiques de la vapeur de l'éther contenu, avec l'appareil de la troisième série. Voici les résultats obtenus :

Températures.	Forces élastiques.	$\text{Log}\ \frac{F}{760}$
°	mm	
0	174,90	»
9,06	239,20	»
11,64	293,03	»
16,02	351,88	»
21,95	448,79	»
25,62	517,30	»
26,92	543,32	»
32,72	677,05	»
36,86	786,25	»
48,23	1156,60	0,1823696
57,87	1586,35	0,3195991
62,63	1837,36	0,3833901

La courbe que l'on construit sur ces données est encore beaucoup plus basse

deux méthodes, présente une telle similitude avec cette dernière courbe dans toute son étendue, qu'il faut bien admettre que l'écart des deux courbes provient d'une différence dans la nature de l'éther, et non d'une différence entre les résultats fournis par les deux méthodes expérimentales.

Les températures indiquées sur le tableau de la page 381 sont celles du thermomètre à mercure; comme elles ne dépassent pas 120°, elles ne diffèrent que très-peu de celles

---

que la courbe de la série 3; elle se rapproche de cette dernière dans les hautes températures.

Le second ballon a été ouvert quatre mois après le premier ; l'éther qu'il contenait a donné, dans le même appareil, les résultats suivants :

Températures.	Forces élastiques	Log $\frac{F}{760}$
°	mm	
0	171,93	»
8,98	258,60	»
20,86	424,45	»
27,98	569,29	»
30,40	611,98	»
34,39	711,49	»
36,39	760,55	»
43,75	980,69	»
47,62	1116,73	0,1671229
51,30	1257,92	0,2188325
60,28	1655,42	0,3380894
65,52	1940,05	0,4060881
67,34	2041,28	0,4290932
75,64	2574,26	0,5298456

Les forces élastiques de la vapeur de l'éther du second ballon sont encore, pour des températures égales, inférieures à celles que l'on a trouvées pour le liquide du premier ballon. On peut conclure de ces expériences que l'*éther nouvellement préparé et renfermé dans des ballons scellés à la lampe subit, avec le temps, des modifications moléculaires, encore inconnues, qui se manifestent par une diminution notable de la force élastique de la vapeur.*

que le thermomètre à air aurait montrées dans les mêmes circonstances. Néanmoins, il m'a paru utile de calculer une nouvelle formule avec les températures qui seraient indiquées par le thermomètre à air. Pour cela, j'ai pris sur la courbe graphique dont j'ai parlé (page 372) la température du thermomètre à mercure qui correspond à 120° du thermomètre à air, et j'ai calculé par la formule de la page 380 la force élastique de la vapeur d'éther qui correspond à cette température du thermomètre à mercure; j'ai admis cette force élastique pour la température de 120° du thermomètre à air. De — 20° à + 100°, j'ai admis que le thermomètre à air ne présente pas de différences sensibles avec mes thermomètres à mercure, et j'ai calculé par la formule (page 380) les données nécessaires à l'établissement de la nouvelle formule. Toutefois, j'ai fait subir à ces valeurs calculées quelques petites corrections, pour essayer de faire mieux accorder la formule avec les résultats de l'expérience.

En définitive, j'ai calculé la nouvelle formule sur les éléments suivants :

$$T_0 = -\ 20^\circ \qquad F_0 = 68{,}90^{mm}$$
$$T_1 = +\ 15 \qquad F_1 = 353{,}62$$
$$T_2 = 50 \qquad F_2 = 1265{,}00$$
$$T_3 = 85 \qquad F_3 = 3440{,}30$$
$$T_4 = 120 \qquad F_4 = 7722{,}00$$

J'en ai déduit

$$a = 5{,}0286298$$
$$b = +\ 0{,}0002284 \qquad \log b = \bar{4}{,}3587470$$
$$c = -\ 3{,}1906390 \qquad \log c = 0{,}5038777$$
$$\log \alpha = 0{,}0145775$$
$$\log \beta = \bar{1}{,}9968777$$
$$t = T + 20$$

Le tableau suivant a été calculé sur cette nouvelle formule ; les températures étant prises sur le thermomètre à air :

Températures du thermomètre à air.	Forces élastiques de la vapeur d'éther.
°	mm
— 20	68,90
— 15	89,31
— 10	114,72
— 5	146,06
0	184,39
+ 5	230,89
10	286,83
15	353,62
20	432,78
25	525,93
30	634,80
35	761,20
40	907,04
45	1074,15
50	1264,83
55	1481,06
60	1725,01
65	1998,87
70	2304,90
75	2645,41
80	3022,79
85	3439,53
90	3898,26
95	4401,81
100	4953,30
105	5556,23
110	6214,63
115	6933,26
120	7719,20

On remarquera que la formule ne reproduit pas très-exactement les données d'après lesquelles elle a été calculée ; les

différences, qui sont très-petites, proviennent de ce que l'on s'est servi d'une table de logarithmes à 7 décimales qui ne permet pas de faire le calcul avec une rigueur complète.

Sulfure de carbone CS^2.

Le sulfure de carbone a été privé d'eau par un séjour prolongé sur du chlorure de calcium pulvérisé, puis distillé au bain-marie.

PREMIÈRE SÉRIE (janvier 1844).

Les points sont marqués 1 *c* sur la courbe de la planche V.

Ces premières expériences ont été faites aux basses températures, et avec l'appareil décrit t. XXI, page 492. La force élastique de l'air sec resté dans le ballon est $0^{mm},98$ à 0°.

Températures	Forces élastiques.
°	mm
— 15,73	59,55
— 14,60	63,01
— 13,88	65,22
— 12,19	70,86
— 9,29	81,75
— 8,31	86,27
— 6,27	94,63
— 4,45	103,34
— 2,31	114,27
— 0,06	126,57
+ 4,58	156,27
+ 3,57	149,26
+ 1,34	134,01
0°	127,16

La dernière expérience a été faite dans la glace fondante.

DEUXIÈME SÉRIE (février 1844).

Les points sont marqués 2 *c* sur la courbe de la planche V.

On a encore déterminé directement les forces élastiques de la vapeur saturée à diverses températures; l'appareil était disposé comme il est dit page 342. La force élastique de l'air resté dans le ballon est $2^{mm},80$ à 0°.

	Températures.	Forces élastiques.	
	°	mm	
	6,44	171,16	
	10,62	204,44	
	15,06	245,26	
	18,93	285,99	
	22,71	331,75	
	27,13	391,38	Différence = 1,23
Manomètre...	27,12	392,61	
	30,09	438,08	
	33,68	497,93	
	36,90	557,61	
	42,42	673,01	

TROISIÈME SÉRIE (avril 1851).

Les points sont marqués 3 *c* sur la courbe de la planche V.

Les expériences sont faites dans l'appareil décrit page 382, qui permet de déterminer, par la méthode statique, des forces élastiques de plusieurs atmosphères.

Températures.	Forces élastiques.	Log $\frac{F}{760}$
°	mm	
— 25,51	34,69	»
— 9,16	82,20	»
0	127,11	»
+ 16,30	256,32	»

Températures.	Forces élastiques.	Log $\frac{F}{760}$
°	mm	
17,00	263,23	»
20,22	300,57	»
21,36	315,14	»
22,89	333,02	»
27,17	390,80	»
32,80	480,22	»
38,48	587,87	»
44,53	713,00	»
45,68	750,63	»
46,70	774,23	0,0080564
48,04	798,29	0,0213471
48,83	828,48	0,0374684
52,04	915,71	0,0809444
56,52	1053,70	0,1419034
60,88	1200,46	0,1985339

QUATRIÈME SÉRIE (février 1849).

Les points sont marqués 4 *c* sur la courbe de la planche V.

On a déterminé les températures marquées par les thermomètres plongés dans la vapeur du liquide bouillant, sous des pressions moindres que celle de l'atmosphère. L'appareil est disposé comme il est dit t. XXI, page 515.

Thermomètre n° 7.	N° 8.	Forces élastiques.
°		mm
24,48	»	355,27
24,71	»	358,56
24,79	»	359,56
25,00	»	363,05
27,49	»	397,61
27,52	»	398,31
27,63	»	399,31
27,67	»	400,70
30,48	»	442,93

Thermomètre n° 7.	N° 8.	Forces élastiques.
°		mm
30,48	»	443,43
30,60	»	444,92
30,62	»	445,12
35,28	»	526,26
35,37	»	527,26
35,41	»	528,25
39,77	»	613,90
39,79	»	614,10
39,79	»	614,10
42,98	»	683,72
43,00	»	684,42
43,00	»	684,41
43,065	»	685,51
46,15	46,07	757,73

CINQUIÈME SÉRIE (mars 1849).

Les points sont marqués 5 *c* sur la courbe de la planche V.

On a déterminé les températures d'ébullition du sulfure de carbone sous des pressions plus fortes que celle de l'atmosphère. L'appareil est disposé comme pour la 4[e] série.

TEMPÉRATURE DE LA VAPEUR.			PRESSION sous laquelle l'ébullition a lieu.	$\text{Log } \frac{F}{760}$
N° 7.	N° 8.	MOYENNES.		
46°,39	46°,33	46°,36	762mm,13	
46,37	46,33	46,35	762,13	0,0012155
66,42	66,34	66,38	1399,52	0,2651593
66,52	66,43	66,47	1402,51	»
76,98	76,92	76,95	1870,40	0,3911209
76,97	76,92	76,95	1869,40	»
87,02	87,01	87,02	2426,69	0,5042025
87,05	87,06	87,05	2426,69	»
94,82	94,82	94,82	2934,69	0,5867501
94,80	94,78	94,79	2933,39	»
101,91	101,98	101,94	3467,47	0,6592029
101,93	101,99	101,96	3467,97	
N° 11*.	N° 0.			
101°,99	101°,99	101°,99	3458mm,14	0,6580239
101,87	101,94	101,90	3458,44	»
109,80	109,88	109,84	4125,95	0,7347156
109,80	109,88	109,84	4125,95	»
117,84	117,84	117,84	4888,19	0,8083354
117,76	117,80	117,78	4886,19	»
124,60	124,71	124,65	5629,55	0,8606639
124,56	124,69	124,62	5625,03	»
127,36	127,51	127,43	5944,45	0,8932944
127,34	127,46	127,40	5942,45	»
133,59	133,85	133,72	6728,35	0,9470917
133,59	133,85	133,72	6719,86	»
136,32	136,53	136,42	7080,23	0,9692319
136,25	136,47	136,36	7068,26	»

* On remplace les thermomètres par ceux à grande marche n° 11 et n° 0.

Les forces élastiques de la vapeur du sulfure de carbone entre les températures de $-16°,0$ et de $+136°$, qui sont les limites atteintes dans les expériences, peuvent être représentées par la formule

$$\text{Log } F = a + b\alpha^t + c\beta^t.$$

J'ai calculé d'abord les éléments de cette formule d'après les données suivantes :

$$T_0 = -14°,0 \qquad F_0 = 64,7$$
$$T_1 = 23,5 \qquad F_1 = 341,5$$
$$T_2 = 61,0 \qquad F_2 = 1197,61$$
$$T_3 = 98,5 \qquad F_3 = 3215,24$$
$$T_4 = 136,0 \qquad F_4 = 7024,47$$

on en déduit :

$$a = 5,1381785$$
$$b = -3,283910 \qquad \text{Log } b = 0,5163912$$
$$c = -0,0433642 \qquad \text{Log } c = \bar{2},6371318$$
$$\text{Log } \alpha = \bar{1},9972982$$
$$\text{Log } \beta = \bar{1},9462855$$
$$t = T + 14,0$$

Le terme $c\beta^t$ n'a de valeur sensible que dans les basses températures; on peut le négliger pour toutes les températures supérieures à + 30°. On emploie alors la formule plus simple

$$\text{Log } F = a + b\alpha^t,$$

les constantes a, b et α ayant les mêmes valeurs que ci-dessus.

La formule à cinq constantes donne les valeurs suivantes :

Températures du thermomètre à mercure.	Forces élastiques de la vapeur.
o	mm
— 20,0	43,48
— 15,0	60,91
— 10,0	81,01
— 5,0	104,40
0	131,98
5	164,53
10	203,00
15	248,40
20	301,78

Températures du thermomètre à mercure.	Forces élastiques de la vapeur.	$\text{Log}\ \frac{F}{760}$
°	mm	
25	364,24	
30	436,97	
35	521,36	
40	616,99	
45	729,72	
50	856,71	0,0520229
55	1000,87	0,1195649
60	1163,73	0,1850389
65	1346,86	0,2485079
70	1551,84	0,3100329
75	1780,28	0,3696749
80	2033,77	0,4274879
85	2313,90	0,4835309
90	2622,23	0,5378579
95	2960,30	0,5905209
100	3329,54	0,6415709
105	3731,37	0,6910549
110	4167,18	0,7390289
115	4638,14	0,7855305
120	5145,43	0,8306079
125	5690,08	0,8743049
130	6273,03	0,9166637
135	6895,06	0,9577246
140	7556,88	0,9975289

J'ai tracé, provisoirement, une courbe des tensions de vapeur du sulfure de carbone d'après les éléments de ce tableau. Cette courbe s'accorde bien avec les données des observations dans les températures élevées, c'est-à-dire entre 25° et 140°; mais de — 16° à + 25°, elle est constamment au-dessus des points observés. Je n'ai pas jugé utile de calculer une formule plus exacte en prenant pour abscisses les températures de mes thermomètres à mercure; j'ai calculé im-

médiatement la formule dans laquelle les températures sont comptées sur le thermomètre à air.

Admettant toujours, comme précédemment, que mes thermomètres à mercure ne présentent pas de différences sensibles avec le thermomètre à air entre — 25° et + 100°, j'ai calculé, par la table de la page 371, la température que mes thermomètres à mercure auraient marquée à 140° du thermomètre à air, et j'ai pris, sur ma première courbe graphique, la force élastique de la vapeur de sulfure de carbone qui correspond à cette température. Les autres données nécessaires au calcul des constantes de la formule se rapportent à des températures où les thermomètres à mercure et à air marchent d'accord; elles ont été prises sur la même courbe, mais on les a modifiées légèrement, là où cela était utile, pour les rapprocher davantage de l'observation.

J'ai admis les éléments suivants :

$T_0 = -20^\circ$	$F_0 = 47{,}30^{mm}$
$T_1 = +20$	$F_1 = 298{,}00$
$T_2 = 60$	$F_2 = 1164{,}50$
$T_3 = 100$	$F_3 = 3325{,}00$
$T_4 = 140$	$F_4 = 7603{,}50$

desquels j'ai déduit :

$$a = 5{,}4011662$$

$$b = -3{,}4405663 \qquad \text{Log } b = 0{,}5366300$$

$$c = -0{,}2857386 \qquad \text{Log } c = \bar{1}{,}4559692$$

$$\text{Log } \alpha = \bar{1}{,}9977628$$

$$\text{Log } \beta = \bar{1}{,}9911997$$

$$t = T + 20$$

Le tableau suivant a été calculé d'après cette formule:

Températures du thermomètre à air.	Forces élastiques.	$\log \frac{F}{760}$
°	mm	
— 20	47,30	»
— 15	61,64	»
— 10	79,44	»
— 5	101,29	»
0	127,91	»
+ 5	160,01	»
10	198,46	»
15	244,13	»
20	298,03	»
25	361,13	»
30	434,62	»
35	519,66	»
40	617,53	»
45	729,53	»
50	857,07	0,0522006
55	1001,57	0,1198673
60	1164,51	0,1853293
65	1347,52	0,2487206
70	1552,09	0,3101031
75	1779,88	0,3695776
80	2032,53	0,4272233
85	2311,70	0,4831183
90	2619,08	0,5373352
95	2966,34	0,5899400
100	3325,15	0,6409976
105	3727,19	0,6905675
110	4164,06	0,7387039
115	4637,41	0,7854620
120	5148,79	0,8308916
125	5699,69	0,8750376
130	6291,60	0,9179478
135	6925,90	0,9596628

Températures du thermomètre à air.	Forces élastiques.	$\log \frac{F}{760}$
140°	7603,96 mm	1,0002260
145	8326,92	1,0396710
150	9095,94	1,0780342

Les courbes graphiques de la planche V ont été construites sur les données de cette table entre — 20° et + 100°. Les thermomètres à mercure s'accordant sensiblement avec le thermomètre à air entre ces limites de température, on peut reconnaître sur la planche si notre formule s'accorde bien avec les observations. On reconnaît que l'accord est aussi parfait que possible, car les points appartenant aux diverses séries se placent presque tous sur la courbe, comme on pouvait s'y attendre pour un liquide aussi facile à obtenir pur que le sulfure de carbone.

Chloroforme $C^2H^2Cl^6$.

Le chloroforme qui a servi pour ces expériences a été préparé, avec des soins particuliers, à la pharmacie centrale de Paris et sous la direction de M. Soubeiran. Après les purifications ordinaires, on l'a distillé sur du chlorure de calcium pulvérisé et l'on a rejeté le premier et le dernier quart du produit de la distillation. Du reste, il est bien difficile d'obtenir du chloroforme pur par les procédés de préparation aujourd'hui connus; la substance renferme toujours de petites quantités de substances étrangères, et je ne connais aucun moyen de les séparer.

PREMIÈRE SÉRIE (mars 1848).

Les points sont marqués 1 *d* sur la courbe de la planche V.

Ces expériences ont été faites avec l'appareil décrit t. XXI, page 492; mais, après la rupture de l'ampoule, on a continué à faire le vide par la machine pneumatique afin de chasser complétement l'air par la vapeur de chloroforme.

Thermomètre N° 7.	Forces élastiques.
°	mm
7,66	119,84
10,19	131,49
12,34	142,58
14,97	157,38
18,16	177,37
21,56	201,36
24,28	222,98
27,81	253,86
31,39	289,47
34,59	325,00
28,92	266,63
31,48	291,83
33,66	315,49
36,19	345,16

DEUXIÈME SÉRIE (mars 1848).

Les points sont marqués 2 *d* sur la courbe de la planche V.

L'appareil était le même que pour la série 1; mais on n'a pas chassé les dernières traces d'air par la vapeur de chloroforme : l'air resté dans le ballon avait une force élastique de $6^{mm},53$ à 0°. Le chloroforme était le même que dans la

série 1, mais on l'avait soumis à une nouvelle distillation sur le chlorure de calcium, et l'on avait rejeté le premier tiers de la distillation.

Températures.	Forces élastiques
°	mm
12,55	115,09
21,11	168,76
29,63	240,95
36,88	320,43
42,99	409,38

TROISIÈME SÉRIE (mars 1848).

Les points sont marqués 3 *d* sur la courbe de la planche V.

Ces expériences ont été faites dans la petite chaudière à ébullition représentée t. XXI, planche II, fig. 1. On a donc déterminé la température d'ébullition du chloroforme sous diverses pressions. Le liquide était le même que dans les séries précédentes.

TEMPÉRATURE DE LA VAPEUR.			PRESSION sous laquelle l'ébullition a lieu.	Log $\frac{F}{760}$
N° 8.	N° 11.	MOYENNE.		
35°,48	»	35,48	mm 307,32	
35,55	»	35,55	307,72	
35,63	»	35,63	308,42	
39,97	»	39,97	364,90	
39,94	39,93	39,93	363,30	
39,92	39,93	39,93	363,00	
43,48	43,55	43,51	414,99	
43,49	43,55	43,52	414,99	
46,70	46,75	46,72	466,28	
46,68	46,75	46,72	466,28	
50,26	50,32	50,29	530,90	
50,31	50,35	50,33	530,90	
53,79	53,90	53,85	600,96	
53,79	53,90	53,85	600,96	
56,98	57,05	57,02	668,63	
56,92	56,97	56,94	668,03	
60,80	60,91	60,85	758,32	
60,85	60,91	60,88	758,32	
60,85	60,91	60,88	758,32	−0,0009611
67,42	67,51	67,46	938,20	
67,46	67,51	67,48	938,90	+0,0918057
73,31	73,31	73,31	1122,63	
73,26	73,31	73,28	1122,83	
73,33	73,35	73,34	1122,83	0,1694888
78,81	78,88	78,85	1323,35	
78,83	78,86	78,85	1323,25	0,2408119
85,60	85,67	85,63	1604,32	
85,59	85,63	85,61	1604,22	0,3244449
91,64	91,72	91,68	1891,86	
91,60	91,68	91,64	1890,86	0,3958550
100,91	»	100,91	2410,28	
100,93	»	100,93	2410,58	0,5013080

QUATRIÈME SÉRIE (avril 1848).

Les points sont marqués 4 *d* sur la courbe de la planche V.

Les déterminations sont faites avec le même appareil que celles de la 3e série, et le liquide est identique.

TEMPÉRATURE de la vapeur. N° 11.	PRESSION sous laquelle l'ébullition a lieu.	$\text{Log}\ \frac{F}{760}$
61°,02	762,31 mm	0,0013180
61,02	762,71	0,0015458
86,30	1627,73	0,3307608
86,30	1627,73	0,3307608
86,28	1627,73	0,3307608
105,84	2715,14	0,5529722
105,80	2714,64	0,5528922
112,91	3246,91	0,6306553
113,03	3247,61	0,6307489
113,07	3247,11	0,6306821
121,68	3989,28	0,7200831
122,00	3989,28	0,7200831
121,98	3989,28	0,7200831
122,12	3989,28	0,7200831
129,67	4686,82	0,7900628
129,61	4682,03	0,7896178
129,23	4623,09	0,7841197
129,19	4622,59	0,7840727
128,02	4498,60	0,7722638
128,46	4498,10	0,7722155
119,32	3696,71	0,6870006
119,36	3696,71	0,6870006
119,44	3696,51	0,6869972
119,44	3694,11	0,6866950

CINQUIÈME SÉRIE (avril 1858).

Le chloroforme qui a servi aux expériences de la cinquième et de la sixième série a été pris dans une grande masse de chloroforme préparé avec des soins particuliers. J'en ai recueilli environ 10 kilogrammes qui montraient une température parfaitement constante pendant toute la durée de leur distillation ; j'ai réservé cette quantité pour les expériences qui sont décrites dans les Mémoires suivants.

La cinquième série se rapporte aux ébullitions sous des pressions inférieures à celle de l'atmosphère.

Les points sont marqués 5 *d* sur la courbe.

Température de la vapeur. N° 8.	Pression sous laquelle l'ébullition a lieu.
21°,78	174mm,59
22,39	178,68
22,96	183,16
31,89	266,18
32,19	269,58
32,40	271,98
37,76	337,18
37,91	340,28
38,05	341,98
43,08	413,96
43,19	415,86
48,43	505,89
48,53	506,69
54,57	628,67
54,64	629,27
59,79	751,60
59,81	751,60
59,79	751,52

SIXIÈME SÉRIE (avril 1858).

Les points sont marqués 6 *d* sur la courbe.

La sixième série comprend les expériences d'ébullition sous hautes pressions.

Températures de la vapeur. N° I.	Pression sous laquelle l'ébullition a lieu :	$\text{Log}\ \frac{F}{760}$
°	mm	
59,87	752,61	— 0,0042436
74,45	1194,87	0,1965180
74,49	1196,27	0,1970265
85,10	1630,75	0,3315605
98,90	2362,16	0,4925031
109,79	3090,60	0,6092284
118,99	3825,76	0,7019087
127,22	4585,62	0,7805826
135,32	5429,68	0,8539622
141,93	6227,51	0,9135001
150,73	7370,14	0,9866598
163,08	9134,21	1,0798569
161,29	8812,82	1,0643003

Les séries 1 et 2, qui ont été faites toutes deux par la méthode statique, ne s'accordent nullement. La courbe qui représente les résultats de la première série est beaucoup au-dessus de la courbe de la seconde série. Le chloroforme employé pour la première série renfermait un produit plus volatil qui ne se trouvait pas dans le liquide employé pour la seconde série, puisque ce dernier provenait d'une nouvelle distillation du premier, dans laquelle on avait rejeté le premier tiers. La première série doit donc être rejetée pour le calcul de la formule.

Les séries 3 et 4 ont été faites par la méthode des ébullitions avec le chloroforme qui avait servi pour les expériences de la série 2. Les points donnés par ces observations se placent très-bien sur une même courbe graphique, mais cette courbe est notablement au-dessous des courbes de la planche V que nous avons construites sur les données des séries 5 et 6.

En définitive, la formule

$$\text{Log } F = a + b\alpha^t + c\beta^t$$

n'a été calculée que sur les données des séries 2, 5 et 6. Les séries 5 et 6 se rapportent au chloroforme purifié avec les plus grands soins et qui a servi exclusivement aux expériences qui seront décrites dans les Mémoires suivants. La série 2 appartient à un chloroforme différent et probablement moins pur, mais qui, dans ses forces élastiques, ne diffère sensiblement de l'autre qu'à des températures supérieures à 35°.

Les éléments qui ont servi au calcul des constantes sont les suivants :

$$\begin{array}{ll} T_0 = +21{,}0^\circ & F_0 = 167{,}7^{mm} \\ T_1 = 56{,}5 & F_1 = 667{,}0 \\ T_2 = 92{,}0 & F_2 = 1967{,}04 \\ T_3 = 127{,}5 & F_3 = 4614{,}38 \\ T_4 = 163{,}0 & F_4 = 9119{,}55 \end{array}$$

on en déduit

$$\begin{array}{ll} a = 4{,}9161986 & \\ b = 0{,}0046975 & \text{Log } b = \bar{3}{,}6718589 \\ c = -2{,}696363 & \text{Log } c = 0{,}4307783 \end{array}$$

$$\text{Log } \alpha_1 = 0{,}0062051$$
$$\text{Log } \beta_1 = \bar{1}{,}9969413$$
$$t = T - 21{,}0$$

Les forces élastiques de la vapeur du chloroforme, entre les limites de températures observées, sont, d'après cette formule :

T	F
°	mm
+ 20	160,47
25	199,40
30	245,91

T	F	Log $\frac{F}{760}$
35°	301,13 mm	
40	366,20	
45	442,37	
50	530,96	
55	633,36	
60	751,01	— 0,0051679
65	885,41	0,0663351
70	1038,09	0,1354232
75	1210,62	0,2021939
80	1404,57	0,2667280
85	1621,52	0,3291136
90	1863,12	0,3894274
95	2130,90	0,4477482
100	2426,52	0,5041522
105	2751,23	0,5587134
110	3106,83	0,6115037
115	3494,69	0,6625924
120	3916,17	0,7120476
125	4372,73	0,7599388
130	4865,65	0,8063269
135	5396,23	0,8512772
140	5965,76	0,8948518
145	6575,41	0,9371093
150	7226,49	0,9781140
155	7920,19	1,0179221
160	8657,72	1,0565900
165	9440,40	1,0941765

Les courbes qui sont tracées sur la planche V ont été construites d'après le tableau qui précède ; les points de la série 5 sont tous un peu au-dessus de la courbe entre 20° et 100°, et le maximum de l'écart est vers 60°. Cela semble prouver que la force élastique $F_1 = 667,0$ que l'on a admise pour $T = 56°,5$, dans les éléments qui ont servi pour le

calcul des constantes, est trop faible. La courbe représente, au contraire, très-bien les observations depuis 100° jusqu'à 163°.

Les températures inscrites dans le tableau précédent et les valeurs de T de la formule sont prises sur mes thermomètres à mercure. J'ai calculé une autre formule pour laquelle les températures sont prises sur le thermomètre à air; j'ai admis pour le calcul de cette formule les données suivantes :

$$
\begin{array}{llll}
T_0 = +\ 20^{\circ} & & F_0 = & 160^{mm},47 \\
T_1 = \quad 56 & & F_1 = & 655,63 \\
T_2 = \quad 92 & & F_2 = & 1967,04 \\
T_3 = \quad 128 & & F_3 = & 4680,93 \\
T_4 = \quad 164 & & F_4 = & 9364,87
\end{array}
$$

Ces données ont été calculées d'après la formule de la page 393, en admettant, suivant le tableau page 371, que 128°,0 et 164°,0 du thermomètre à air correspondent à 128°,17 et 164°,53 de mes thermomètres à mercure, et que ces thermomètres s'accordent parfaitement entre 0° et 100°. On arrive ainsi aux valeurs suivantes des constantes :

$$
\begin{array}{ll}
a = \quad 2,9986315 & \\
b = +\ 1,4702471 & \text{Log}\ b = 0,1673904 \\
c = -\ 2,2634847 & \text{Log}\ c = 0,3547776
\end{array}
$$

$$
\text{Log}\ \alpha = 0,0004506
$$
$$
\text{Log}\ \beta = \bar{1},9966043
$$
$$
t = T - 20.
$$

La formule ne représente pas très-exactement les données d'après lesquelles elle a été calculée; ainsi, pour la température de 164°,0, la formule donne F = 9367,50, au lieu de 9364,85; c'est la plus grande différence qu'on trouve

entre les limites de températures où la formule peut être appliquée, et elle est plus faible que les erreurs possibles d'observation. Le défaut de concordance ne tient d'ailleurs qu'à l'emploi de la table de logarithmes à 7 décimales.

Le tableau suivant, calculé sur cette formule, donne les forces élastiques de la vapeur de chloroforme par rapport au thermomètre à air.

Températures du thermomètre à air	Forces élastiques de la vapeur
°	mm
+ 20	160,47
25	199,45
30	246,02
35	301,26
40	366,35
45	442,50
50	531,05
55	633,38
60	750,94
65	885,21
70	1037,77
75	1210,11
80	1404,12
85	1621,17
90	1863,04
95	2131,28
100	2427,64
105	2753,73
110	3111,15
115	3501,49
120	3926,28
125	4387,03
130	4885,19
135	5422,18
140	5999,31
145	6617,91
150	7279,20

Températures du thermomètre à air.	Forces élastiques de la vapeur.
°	mm
155	7984,35
160	8734,47
165	9530,63

Si l'on compare cette table avec celle de la page 399, on reconnaît que ces deux tables ne présentent que des différences insignifiantes depuis + 20° jusqu'à 100°, limites de température entre lesquelles nous admettons la concordance de nos thermomètres à mercure avec le thermomètre à air. Cela démontre la grande élasticité de la formule

$$\text{Log } F = a + b\alpha^t + c6^t,$$

car les valeurs des constantes sont très-différentes dans les deux formules.

Mais comme les éléments sur lesquels cette dernière formule a été calculée ont été pris sur la courbe de la page 410, on doit s'attendre à trouver pour cette formule les mêmes divergences par rapport aux observations, c'est-à-dire des forces élastiques trop faibles entre 20° et 100°. C'est en effet ce qui a lieu, et les différences sont assez grandes pour me déterminer à chercher une nouvelle formule avec des éléments rectifiés.

J'admets comme données :

$T_0 = 20$	$F_0 = 160,47$ mm
$T_1 = 56$	$F_1 = 660,00$
$T_2 = 92$	$F_2 = 1969,00$
$T_3 = 128$	$F_3 = 4680,93$
$T_4 = 164$	$F_4 = 9364,87$

et j'en déduis pour les constantes

$$a = 5,2253893$$
$$b = -2,9531281 \qquad \text{Log } b = 0,4702823$$
$$c = -0,0668673 \qquad \text{Log } c = \bar{2},8252137$$
$$\text{Log } \alpha = \bar{1},9974144$$
$$\text{Log } 6 = \bar{1},9868176$$
$$t = T - 20$$

La table suivante a été calculée sur cette nouvelle formule :

Températures du thermomètre à air.	Forces élastiques.	$\text{Log } \frac{F}{760}$
°	mm	
+ 20	160,47	»
25	200,18	»
30	247,51	»
35	303,49	»
40	369,26	»
45	446,01	»
50	535,05	»
55	637,71	»
60	755,44	− 0,0026133
65	889,72	+ 0,0684416
70	1042,11	0,1371012
75	1214,20	0,2034777
80	1407,64	0,2676790
85	1624,10	0,3297985
90	1865,22	0,3899176
95	2132,85	0,4481459
100	2428,54	0,5045312
105	2754,03	0,5591559
110	3110,99	0,6120854
115	3501,03	0,6633829
120	3925,74	0,7131081
125	4386,60	0,7613147
130	4885,10	0,8080595
135	5422,53	0,8533883
140	6000,16	0,8973509
145	6619,20	0,9399917

Températures du thermomètre à air.	Forces élastiques.	$\log \frac{F}{750}$
°	mm	
150	7280,62	0,9813546
155	7985,35	0,0214804
160	8734,20	0,0604094
165	9527,82	0,0981801

Cette nouvelle formule représente parfaitement l'ensemble des déterminations expérimentales.

Benzine $C^{12}H^{12}$.

La benzine a été préparée en chauffant l'acide benzoïque avec trois fois son poids de chaux hydratée; elle a été rectifiée plusieurs fois sur de la chaux vive. On s'est assuré que la benzine, ainsi préparée, se solidifiait complétement dans la glace fondante.

PREMIÈRE SÉRIE (décembre 1857).

Les expériences sont faites, par la méthode statique, avec l'appareil décrit tome XXI, page 489. La force élastique de l'air sec resté dans le ballon était de $0^{mm},87$ à $0°$.

Les points sont marqués 1 *e* sur la courbe de la planche V.

Températures.	Forces élastiques.
°	mm
6,88	39,66
8,54	43,22
10,57	47,91
13,20	54,64
15,26	60,57
17,72	68,13
19,81	75,20
22,29	84,62
24,38	93,18
26,37	101,88
28,23	110,64

DEUXIÈME SÉRIE (janvier 1858).

Les expériences sont faites avec le même appareil que celles de la première série; mais le ballon est placé dans la glace fondante, ou dans de l'eau maintenue à une température constante, mais inférieure à celle de l'air ambiant. Le manomètre est extérieur, sa température est celle de l'air ambiant. Force élastique à 0° de l'air resté dans le ballon $3^{mm},93$.

Les points sont marqués 2 *c* sur la courbe graphique.

Températures de la vapeur. (N° 204).		Forces élastiques de la vapeur.
°		mm
+ 0	»	26,07
+ 5,05	»	35,40
+ 6,69	»	38,37
+ 8,63	»	42,30
+ 10,62	»	46,34

TROISIÈME SÉRIE (janvier 1858).

L'appareil est disposé comme pour la deuxième série; le ballon est placé dans un mélange réfrigérant, dont on maintient la température constante comme il a été dit.

Les points sont marqués 3 *c* sur la courbe de la planche V.

Températures de la vapeur. (N° 52).	(N° 50)	Moyennes.	Forces élastiques.
°	°	°	mm
— 23,81	— 23,81	— 23,81	2,88
— 23,64	— 23,59	— 23,62	2,96
— 18,02	— 17,94	— 17,98	6,98
— 18,19	— 18,12	— 18,16	7,10
— 16,52	— 16,48	— 16,50	8,98

Températures de la vapeur. (N° 52).	(N° 50.)	Moyennes.	Forces élastiques.
°	°	°	mm
— 4,56	— 4,57	— 4,56	17,61
— 2,56	— 2,53	— 2,55	22,80
+ 0,33	+ 0,33	+ 0,33	26,43
+ 2,89	+ 2,89	+ 2,89	32,39

La benzine est à l'état solide sous toutes les températures de la troisième série.

QUATRIÈME SÉRIE (janvier 1858).

La quatrième série a été faite par la méthode dynamique avec l'appareil fig. 7, planche IV, t. XXVI. Un seul thermomètre donne la température de la vapeur du liquide en ébullition.

Les points sont marqués 4 *e* sur la courbe de la planche V.

Température de la vapeur. (N° 25).	(N° 8).	(N° 11).	Pression sous laquelle l'ébullition a lieu.
°			mm
23,92	»	»	91,16
26,94	»	»	104,50
29,64	»	»	118,16
31,86	»	»	131,15
35,67	»	»	154,89
39,01	»	»	177,37
44,32	»	»	217,56
»	44°22	»	217,35
»	46,36	»	235,96
»	48,67	»	258,28
»	50,81	»	280,39
»	53,25	»	306,84
»	55,27	»	330,70
»	57,37	»	356,65
»	59,51	»	383,76

Température de la vapeur. (N° 25).	(N° 8).	(N° 11).	Pression sous laquelle l'ébullition a lieu.	$\text{Log}\ \frac{F}{760}$
	°		mm	
»	61,94	»	417,58	
»	63,88	»	446,42	
»	66,48	»	486,66	
»	69,23	»	533,76	
»	71,99	»	584,50	
»	75,33	»	650,98	
»	79,35	»	739,31	
»	79,67	»	747,49	— 0,0072082
»	99,68	»	1335,85	+ 0,2449278
»	110,30	»	1766,14	0,3662017
»	79,66	79°57	747,09	»
»	»	99,63	1332,27	0,2437884
»	»	99,68	1333,47	0,2441794
»	»	114,45	1947,59	0,4086862
»	»	127,00	2624,95	0,5383157
»	»	137,60	3322,92	0,6407037
»	»	146,59	4021,53	0,7235745
»	»	155,52	4801,20	0,8005862
»	»	164,07	5655,40	0,8716497
»	»	171,20	6415,10	0,9263892
»	»	79,48	745,89	»

Les forces élastiques de la vapeur de benzine ont été déterminées depuis — 23°,8 jusqu'à 171°; mais comme la benzine se solidifie à + 4°,45, les forces élastiques de la vapeur de — 23°,8 à + 4°,45 se rapportent à la benzine solide, et l'on peut craindre que la courbe qui les représente ne forme pas une continuité parfaite avec celle que la benzine liquide a donnée au-dessus de + 4°,45°. Je reviendrai sur cette question dans la cinquième partie de ce Mémoire; en tous cas, je n'ai pas eu égard à cette circonstance dans le calcul de la formule d'interpolation; j'ai admis que les états, solide

ou liquide, n'influent pas sur la tension des vapeurs. La formule $\log F = a + b\alpha^t + c\beta^t$ a été calculée d'abord sur les données expérimentales suivantes :

$$
\begin{array}{llll}
T_0 = -\ 24^{\circ},0 & F_0 = 2^{mm},80 \\
T_1 = +\ 23,0 & F_1 = 87,70 \\
T_2 = 70,0 & F_2 = 547,40 \\
T_3 = 117,0 & F_3 = 2098,04 \\
T_4 = 164,0 & F_4 = 5646,95
\end{array}
$$

On en déduit :

$$
\begin{array}{ll}
a = 4,9564616 & \\
b = -\ 4,0839130 & \text{Log } b = 0,6110765 \\
c = -\ 0,4253906 & \text{Log } c = \bar{1},6287873
\end{array}
$$

$$\text{Log } \alpha = \bar{1},9971797$$
$$\text{Log } \beta = \bar{1},9559028$$
$$t = T + 24,0$$

La table suivante a été déduite de cette formule :

Températures du thermomètre à mercure.	Forces élastiques de la vapeur.
— 25°	2,37 mm
— 20	4,94
— 15	8,62
— 10	13,36
— 5	19,30
0	26,62
+ 5	35,60
10	46,59
15	60,02
20	76,34
25	96,09
30	119,89
35	148,37
40	182,27
45	222,37

Températures du thermomètre à mercure.	Forces élastiques de la vapeur.	$\text{Log}\,\frac{F}{760}$
	mm	
50	269,51	
55	324,61	
60	388,62	
65	462,57	
70	547,51	
75	644,59	
80	756,63	— 0,0019252
85	879,55	+ 0,0634480
90	1019,96	0,1277680
95	1177,10	0,1899980
100	1352,27	0,2502426
105	1546,59	0,3085619
110	1761,29	0,3650170
115	1997,48	0,4196688
120	2256,26	0,4725750
125	2538,66	0,5237908
130	2845,66	0,5733700
135	3178,18	0,6213656
140	3537,05	0,6678277
145	3923,00	0,7128050
150	4336,70	0,7563459
155	4778,69	0,7984953
160	5249,43	0,8392986
165	5749,26	0,8787980
170	6278,40	0,9170354
175	6837,04	0,9540520
180	7425,66	0,9899217
185	8042,41	1,0245727

Le second terme $c\mathcal{C}^t$ n'a de valeur importante que dans les basses températures ; car, au-dessus de 50°, cette valeur ne modifie pas de $0^{mm},10$ la force élastique, et au-dessus de 70° elle est complétement négligeable. Pour toutes les tempéra-

tures supérieures à 50°, on peut calculer avec la formule réduite :

$$\text{Log } F = a + b\alpha^t$$

dans laquelle les constantes conservent les mêmes valeurs que ci-dessus.

La formule des forces élastiques de la vapeur de benzine, lorsque les températures sont prises sur le thermomètre à air, a été établie de la manière suivante :

117°,0 du thermomètre à air correspondent à 117°,096 du thermomètre à mercure n° 11 } d'après le tableau de la page 371.
164°,0 du thermomètre à air correspondent à 164°,530 du thermomètre à mercure

Or, d'après la formule de la page 421, on a

$$T = 117{,}096^{\circ} \qquad F = 2103{,}15^{\text{mm}}$$
$$T = 164{,}53 \qquad F = 5701{,}03$$

J'admets que mes thermomètres à mercure marchent d'accord avec le thermomètre à air de $-25°$ à $+100°$; je pose donc les données suivantes :

$$T_0 = -24{,}0^{\circ} \qquad F_0 = 2{,}80^{\text{mm}}$$
$$T_1 = +23{,}0 \qquad F = 87{,}70$$
$$T_2 = 70{,}0 \qquad F_2 = 547{,}40$$
$$T_3 = 117{,}0 \qquad F_3 = 2103{,}15$$
$$T_4 = 164{,}0 \qquad F_4 = 5701{,}03$$

desquelles je déduis, pour les valeurs des constantes de la formule

$$\text{Log } F = a + b\alpha^t + c\beta^t,$$

$$a = 4{,}9948978$$
$$b = -4{,}1097538 \qquad \text{Log } b = 0{,}6138158$$
$$c = -0{,}4379860 \qquad \text{Log } c = \bar{1}{,}6414603$$
$$\text{Log } \alpha = \bar{1}{,}9972300$$
$$\text{Log } \beta = \bar{1}{,}9612855$$
$$t = T + 24.$$

Le second terme $c\beta^t$ n'a de valeur importante que dans les basses températures; on peut le négliger au-dessus de 75°.

A l'aide de cette formule, j'ai calculé la table suivante des forces élastiques de la vapeur de benzine, les températures étant prises sur le thermomètre à air :

Températures du thermomètre à air.	Forces élastiques de la vapeur.
°	mm
— 25	2,40
— 20	4,81
— 15	8,28
— 10	12,90
— 5	18,78
0	26,12
+ 5	35,17
10	46,26
15	59,79
20	76,23
25	96,09
30	119,96
35	148,50
40	182,43
45	222,52
50	269,64
55	324,69
60	388,63
65	462,50
70	547,39
75	644,40
80	754,71
85	879,53
90	1020,05
95	1177,58
100	1353,23
105	1548,33
110	1764,08

Températures du thermomètre à air.	Forces élastiques de la vapeur.
o	mm
115	2001,68
120	2262,31
125	2547,05
130	2856,98
135	3193,11
140	3556,40
145	3947,51
150	4367,40
155	4816,60
160	5295,73
165	5805,23
170	6345,52
175	6916,52
180	7518,67
185	8151,84

Pour reconnaître comment ces deux formules représentent les observations directes, j'ai tracé la courbe que donne la table de la page 420, où les températures sont données par le thermomètre à mercure, et j'ai examiné la marche de cette courbe à travers les points fournis par l'expérience. J'ai reconnu ainsi :

Que les points de la série, 1 entre + 7° et + 28°, se placent exactement sur la courbe;

Que les points de la série 2, entre 0° et + 11°, sont sensiblement au-dessous de la courbe ;

Pour la série 3, qui se rapporte aux températures inférieures à 0°, où la benzine est à l'état solide, les points oscillent autour de la courbe, mais ils sont généralement plus haut ;

Enfin, pour la série 4, dont les expériences ont été faites par la méthode des ébullitions, les points sont au-

dessus de la courbe entre + 30° et + 60°, ils se placent à peu près exactement sur la courbe de + 60° à + 80°, mais ils descendent ensuite notablement au-dessous pour toutes les températures supérieures.

La facilité avec laquelle la benzine cristallise par refroidissement ne me permettait pas d'avoir des doutes sur la pureté de celle qui servait à mes expériences. Le désaccord entre la formule et les observations ne pouvait tenir qu'à des erreurs faites sur quelques-unes des données admises pour le calcul des constantes. J'ai donc calculé une nouvelle formule d'après les données suivantes, qui ont été déduites de celles de la page 420, en leur faisant subir les corrections indiquées par l'examen de la courbe graphique.

$$T_0 = -\ 24{,}0^{\circ} \qquad F_0 = 2{,}80^{mm}$$
$$T_1 = +\ 23{,}0 \qquad F_1 = 87{,}35$$
$$T_2 = 70{,}0 \qquad F_2 = 547{,}90$$
$$T_3 = 117{,}0 \qquad F_3 = 2073{,}10$$
$$T_4 = 164{,}0 \qquad F_4 = 5627{,}50$$

Les constantes de la formule sont alors :

$$a = 5{,}0672776$$
$$b = -\ 4{,}1109910 \qquad \log b = 0{,}6139465$$
$$c = +\ 0{,}5091286 \qquad \log c = \bar{1}{,}7068276$$
$$\log \alpha = 1{,}9973703$$
$$\log \beta = \bar{1}{,}9747735$$
$$t = T + 24$$

On déduit de cette nouvelle formule la table suivante :

Températures du thermomètre à mercure.	Forces élastiques de la vapeur.	$\text{Log}\ \frac{F}{760}$
°	mm	
— 20	4,48	»
— 15	7,45	»
— 10	11,60	»
— 5	17,15	»

Températures du thermomètre à mercure.	Forces élastiques de la vapeur.	$\text{Log}\ \frac{F}{760}$
°	mm	
0	24,32	»
+ 5	33,41	»
10	44,72	»
15	58,63	»
20	74,55	»
25	95,97	»
30	120,42	»
35	149,52	»
40	183,92	»
45	224,37	»
50	271,66	»
55	326,66	»
60	390,29	»
65	463,54	»
70	547,44	»
75	643,08	»
80	751,62	— 0,0048163
85	874,21	+ 0,0608016
90	1012,06	0,1243940
95	1166,41	0,1860392
100	1324,79	0,2413349
105	1529,60	0,3037662
110	1740,96	0,3599744
115	1974,81	0,4144914
120	2229,38	0,4673704
125	2508,86	0,5186626
130	2813,41	0,5684196
135	3144,13	0,6166875
140	3502,05	0,6635085
145	3888,23	0,7089383
150	4303,54	0,7530125
155	4748,67	0,7957588
160	5224,55	0,8372356
165	5732,56	0,8775350
170	6270,85	0,9165131

C'est à l'aide de cette table que l'on a tracé la courbe d la planche V. On reconnaît facilement que cette courbe re présente parfaitement l'ensemble des observations; on n remarque une petite différence que dans les basses tempéra tures, où la benzine est solide. Ainsi la force élastique de l vapeur de benzine à 0° est $24^{mm},32$, tandis que l'observatio a donné $26^{mm},07$. On fera disparaître facilement cette irrégu larité en augmentant un peu la valeur de F_0 correspondan à $T_0 = -24$ (page 420), en posant $F_0 = 4^{mm},00$ au lieu d $F_0 = 2^{mm},80$. Je n'ai pas jugé utile de calculer une nouvell formule par rapport au thermomètre à mercure; je me sui contenté de faire cette correction sur les éléments adopté dans le calcul de la formule définitive, pour laquelle les températures sont prises sur le thermomètre à air.

Ces éléments sont les suivants :

$$T_0 = -24^{\circ} \qquad F_0 = 4^{mm},00$$
$$T_1 = +23 \qquad F_1 = 87,35$$
$$T_2 = 70 \qquad F_2 = 547,40$$
$$T_3 = 117 \qquad F_3 = 2078,15$$
$$T_4 = 164 \qquad F_4 = 5682,70$$

On en déduit les valeurs suivantes des constantes :

$$a = 5,1309348$$
$$b = +4,1408748 \qquad \log b = 0,6170922$$
$$c = -0,3880000 \qquad \log c = \bar{1},5888317$$
$$\log \alpha = \bar{1},9974554$$
$$\log \beta = \bar{1},9802079$$
$$t = T + 24$$

La table suivante a été calculée d'après cette dernière formule.

Températures du thermomètre à air.	Forces élastiques de la vapeur.	$\frac{F}{760}$
°	mm	
— 20,0	5,79	
— 15,0	8,82	
— 10,0	12,92	
— 5,0	18,33	
0,0	25,31	
+ 5,0	34,17	
10	45,25	
15	58,93	
20	75,65	
25	95,91	
30	120,24	
35	149,26	
40	183,62	
45	224,06	
50	271,37	
55	326,41	
60	390,10	
65	463,43	
70	547,42	
75	643,18	
80	751,86	— 0,0046765
85	874,63	+ 0,0610144
90	1012,75	0,1246882
95	1167,46	0,1864279
100	1340,05	0,2463074
105	1531,83	0,3043981
110	1744,12	0,3607626
115	1978,22	0,4154613
120	2235,44	0,4685492
125	2517,06	0,5200805
130	2824,35	0,5701048
135	3158,51	0,6186690
140	3520,73	0,6658190
145	3912,11	0,7115974
150	4333,71	0,7560464

Températures du thermomètre à air.	Forces élastiques de la vapeur.	$\log \frac{F}{760}$
155°	4786,51 mm	0,7992058
160	5271,43	0,8411146
165	5683,03	0,8737661
170	6340,72	0,9213253

La courbe qui correspond à cette table représente parfaitement toutes les observations faites sur la benzine liquide, c'est-à-dire depuis + 4°,45 jusqu'à 170°. Ce n'est que dans les basses températures, où la benzine est solide, que les points donnés par l'expérience sont encore un peu au-dessus de la courbe. Pour établir la superposition de ces derniers points, il faudrait admettre pour F_0 une valeur plus grande encore que celle que nous avons adoptée pour le calcul de la formule; il faudrait poser $T_0 = -24°,0$, $F_0 = 5^{mm},00$, mais cette dernière valeur s'éloigne beaucoup de celle que l'observation directe a donnée pour — 23°,81 (série 3).

Chlorure de carbone C^2Cl^8.

Ce produit a été préparé en faisant agir le chlore sur l'éther méthylchlorhydrique; la première substance complexe qu'on a obtenue ainsi a été soumise à l'action du chlore sous l'influence des rayons solaires jusqu'à ce que la réaction fût complète. On s'est d'ailleurs assuré, par une analyse chimique, que le liquide ne renfermait pas trace d'hydrogène et qu'il présentait bien la composition indiquée par la formule C^2Cl^8.

La première série d'expériences a été faite par le procédé décrit t. XXI, page 489; la force élastique de l'air sec resté dans le ballon était de $2^{mm},612$ à 0°.

PREMIÈRE SÉRIE (mai 1848).

Les points sont marqués 1 *f* sur la courbe.

Températures.	Forces élastiques.
°	mm
7,21	51,06
11,39	62,42
14,70	72,91
19,09	89,23
22,88	105,59
26,87	25,57
30,52	146,55
34,41	171,98
37,49	194,81
40,56	219,82
43,18	243,35
46,31	273,77
48,59	297,94

DEUXIÈME SÉRIE (mars 1856).

La deuxième série d'expériences a été faite avec l'appareil à ébullition, t. XXVI, planche IV, fig. 5. On a employé la substance qui avait servi pour la première série; mais comme le liquide avait séjourné depuis dix ans dans un flacon bouché, on l'a fait digérer pendant quelque temps avec de la chaux sodée, puis on l'a redistillé.

Les points sont marqués 2 *f* sur la courbe.

Températures dans la vapeur. (N° 8).	(N° 1).	Pressions sous lesquelles l'ébullition a lieu :
°	»	mm
23,68	»	105,31
24,15	»	112,39

Températures dans la vapeur. (N° 8).	(N° 1).	Pressions sous lesquelles l'ébullition a lieu.	Log $\frac{F}{760}$
°		mm	
39,88	»	211,31	
39,96	»	212,31	
51,87	»	332,98	
51,92	»	333,38	
60,13	»	444,76	
60,20	»	445,76	
64,08	»	508,59	
64,09	»	508,59	
69,16	»	600,43	
69,18	»	600,53	
76,80	76°75	760,91	0,0005197
»	105,69	1693,45	0,3479716
»	105,73	1694,55	0,3482409
»	123,52	2593,04	0,5329889
»	133,11	3202,60	0,6246891
»	144,38	4055,04	0,7271773
»	153,07	4815,52	0,8018278
»	164,02	5914,24	0,8910824
»	172,88	6817,26	0,9527988
»	182,63	8190,67	1,0325074
»	76,75	761,22	0,0006966

TROISIÈME SÉRIE (mars 1856).

Le chlorure de carbone C^2Cl^8 qui a servi pour la troisième série a été préparé par une méthode différente de celle qui avait donné le liquide des deux précédentes séries. On a fait passer un courant de chlore à travers du sulfure de carbone placé dans un grand ballon et maintenu à une température de 30°; le chlore chargé de vapeur de sulfure de carbone a été conduit dans une cornue de terre, chauffée au rouge et remplie de pierre ponce. Du chlorure de carbone et du chlorure de soufre se condensent

dans le récipient. En traitant ce mélange par l'eau chaude, le chlorure de soufre se décompose, et le chlorure de carbone se sépare. Pour le purifier, on le traite par l'ammoniaque qui décompose les dernières traces de chlorure de soufre, puis on le distille sur de la chaux vive. Ce procédé donne facilement une grande quantité de chlorure de carbone ; on s'en est servi pour préparer plusieurs kilogrammes de matière qui étaient destinés aux expériences des mémoires suivants.

Les points sont marqués 3 *f* sur la courbe.

Températures dans la vapeur. (N° 8).	(N° 1).	Pressions sous lesquelles l'ébullition a lieu :	$\text{Log}\ \frac{F}{760}$
	°	mm	
»	75,77	745,65	— 0,0082786
»	92,38	1199,35	+ 0,1991504
»	102,87	1597,89	0,3227360
»	118,30	2317,19	0,4841499
»	118,27	2314,45	0,4836436
»	129,60	2994,09	0,5954527
»	129,68	2994,89	»
»	129,76	2996,19	»
»	140,44	3758,84	0,6942356
»	148,07	4473,59	0,7698435
»	157,99	5299,26	0,8434049
»	168,50	6429,35	0,9273568
»	189,15	9125,42	1,0794383
28°20	»	123,58	
28,56	»	127,88	
29,09	»	131,48	
34,60	»	166,13	
34,78	»	167,33	
44,81	»	250,17	
44,91	»	251,18	
53,04	»	335,98	
52,79	»	336,88	

Températures dans la vapeur. (N° 8).	(N° 1).	Pressions sous lesquelles l'ébullition a lieu :
52°,83	»	337mm,68
59,47	»	427,19
59,55	»	427,09
59,73	»	429,49
68,35	»	574,00
68,42	»	574,00
77,18	»	757,49
77,14	»	757,49

Pour calculer les constantes de la formule

$$\mathrm{Log}\, F = a + b\alpha^t + c\beta^t$$

qui exprime les forces élastiques de la vapeur du chlorure de carbone C^2Cl^8 par rapport aux températures prises sur mes thermomètres à mercure, j'ai calculé une première formule pour laquelle j'ai admis les données suivantes, dont quelques-unes sont un peu arbitraires, car la courbe construite sur les observations faites par la méthode statique s'éloigne beaucoup de celle que l'on déduit des expériences faites par la méthode dynamique.

$T_0 = +\ 4°,0$	$F_0 = 38^{mm},00$
$T_1 = 50,0$	$F_1 = 305,40$
$T_2 = 96,0$	$F_2 = 1332,03$
$T_3 = 142,0$	$F_3 = 3863,79$
$T_4 = 188,0$	$F_4 = 8956,00$

Les valeurs que j'en déduis pour les constantes sont les suivantes :

$$a = 4,6049133$$
$$b = +\ 0,0010503 \qquad \mathrm{Log}\, b = \bar{3},0213164$$
$$c = -\ 3,026180 \qquad \mathrm{Log}\, c = 0,4808948$$
$$\mathrm{Log}\, \alpha = 0,0102400$$
$$\mathrm{Log}\, \beta = \bar{1},9966541$$
$$t = T - 4,0$$

La table suivante a été calculée d'après cette formule :

Températures du thermomètre à mercure.	Forces élastiques de la vapeur.	$\text{Log}\ \frac{F}{760}$
0°	30,55 mm	
+ 5	40,09	
10	52,08	
15	67,09	
20	85,49	
25	107,94	
30	135,12	
35	167,73	
40	206,51	
45	252,31	
50	305,39	
55	367,68	
60	439,66	
65	522,26	
70	616,48	
75	723,29	— 0,0214985
80	843,70	+ 0,0453783
85	978,71	0,1098416
90	1129,04	0,1718972
95	1296,47	0,2319490
100	1481,19	0,2897980
105	1684,45	0,3456438
110	1907,21	0,3995848
115	2150,47	0,4517195
120	2415,23	0,5021452
125	2702,54	0,5509580
130	3013,49	0,5982562
135	3349,28	0,6441384
140	3711,23	0,6887042
145	4100,81	0,7320563
150	4519,73	0,7742991
155	4969,97	0,8155398
160	5453,88	0,8558919
165	5974,28	0,8954719

Températures du thermomètre à mercure.	Forces élastiques de la vapeur.	$\text{Log}\ \frac{F}{760}$
	mm	
170	6534,58	0,9344041
175	7138,90	0,9728177
180	7792,33	1,0108536
185	8501,02	1,0486574
190	9272,67	1,0863914
195	10116,74	1,1242270

Comparons maintenant la courbe graphique que l'on peut construire d'après cette table avec les points donnés par les observations. Nous reconnaissons que tous les points de la série 1, qui ont été donnés par la méthode statiqué, sont beaucoup au-dessus de la courbe.

Les points de la série 2, par la méthode des ébullitions, sont au-dessus de la courbe depuis 30° jusqu'à 70° ; de 70° à 145° ils passent au-dessous ; enfin de 145° à 183° ils sont constamment un peu plus haut.

Les points de la série 3 ont été obtenus également par la méthode dynamique, mais avec un chlorure de carbone préparé par un procédé différent de celui qui a donné la substance employée pour les séries 1 et 2. Ces points sont au-dessous de la courbe depuis + 50° jusqu'à 140°, et ils sont un peu au-dessus de la courbe depuis 145° jusqu'à 188°.

En résumé, la formule ne représente pas bien l'ensemble des observations ; le vice principal tient à ce que l'on a admis, pour le calcul des constantes, les deux valeurs

$$T_0 = +\ 4,0 \qquad F_0 = 38,00^{\text{mm}}$$
$$T_1 = 50,0 \qquad F_1 = 305,40$$

qui s'éloignent beaucoup trop des expériences de la série 1. Il était nécessaire en outre de s'assurer si le chlorure de

carbone de la série 3 était identique avec celui des séries 1 et 2, malgré la différence des modes de préparation. Ces considérations m'ont déterminé à faire une quatrième série d'expériences, par la méthode statique, avec le chlorure de carbone de la série 3, et à l'aide de l'appareil décrit page 382.

QUATRIÈME SÉRIE (juin 1857).

Les points sont marqués 4 *f* sur la courbe de la planche V.

°	mm
— 36,53	3,52
— 30,99	5,04
— 27,19	6,17
— 23,14	8,04
— 17,40	12,08
— 13,29	15,48
— 8,91	20,21
0	34,56
+ 11,84	61,89
12,02	61,80
14,01	69,72
14,31	70,25
15,30	73,54
19,42	89,11
23,28	105,68
27,98	129,14
32,39	157,21
36,59	186,72
42,89	238,71
49,18	303,81
56,40	392,33

Les points de la série 4 s'approchent beaucoup de ceux de la série 1 ; ils sont seulement un peu plus bas.

Il est possible maintenant de calculer une nouvelle for-

mule entre des limites de température plus étendues, et en se fondant seulement sur les deux séries 3 et 4 qui ont été obtenues avec le même chlorure de carbone. J'ai calculé cette formule immédiatement sur le thermomètre à air en transformant les indications du thermomètre à mercure n° 1, d'après la table suivante qui dérive d'expériences directes faites pour cet objet :

Thermomètre à air.	Thermomètre à mercure, N° 1.
°	mm
100	100,000
110	110,010
120	120,035
130	130,100
140	140,210
150	150,336
160	160,470
170	170,610
180	180,755
190	190,910
200	201,075
210	211,260
220	221,470

J'ai calculé d'abord une formule provisoire représentant l'ensemble de toutes les observations, et j'ai admis les données suivantes :

$$T_0 = -36°,0 \qquad F_0 = 3,67^{mm}$$
$$T_1 = +20,0 \qquad F_1 = 91,80$$
$$T_2 = 76,0 \qquad F_2 = 750,00$$
$$T_3 = 132,0 \qquad F_3 = 3142,78$$
$$T_4 = 188,0 \qquad F_4 = 9088,95$$

d'où l'on déduit les valeurs suivantes des constantes :

$$a = 4{,}0800335$$
$$b = -0{,}1104684 \qquad \text{Log } b = \bar{1}{,}0432382$$
$$c = -3{,}6258358 \qquad \text{Log } c = 0{,}5594081$$
$$\text{Log } \alpha = 0{,}0026730$$
$$\text{Log } 6 = \bar{1}{,}9963786$$

Cette formule représente assez bien l'ensemble des observations, mais elle porte en elle une cause d'incertitude qui tient à ce que, dans les basses températures entre — 36° et — 24°,7 (1), le chlorure de carbone est solide. Le changement d'état du corps ne porte aucun trouble quand la substance est parfaitement pure, mais il peut occasionner des erreurs sensibles si la substance renferme même des traces d'une matière plus volatile qui est restée liquide. J'ai jugé plus prudent de ne pas sortir des limites dans lesquelles le chlorure de carbone reste liquide, et j'ai admis alors les éléments suivants :

$T_0 =$	$-20°$	$F_0 =$	$9{,}80$ mm
$T_1 =$	$+32$	$F_1 =$	$154{,}90$
$T_2 =$	84	$F_2 =$	$947{,}54$
$T_3 =$	136	$F_3 =$	$3410{,}54$
$T_4 =$	188	$F_4 =$	$9088{,}95$

Les constantes que l'on en déduit sont les suivantes :

$$a = 12{,}0962331$$
$$b = -9{,}1375180 \qquad \text{Log } b = 0{,}9608283$$
$$c = -1{,}9674890 \qquad \text{Log } c = 0{,}2939124$$
$$\text{Log } \alpha = \bar{1}{,}9997120$$
$$\text{Log } 6 = \bar{1}{,}9949780$$
$$t = T + 20$$

(1) J'ai trouvé que le point de fusion du chlorure de carbone C^2Cl^8 est à — 24°,73.

La table suivante a été calculée sur cette dernière formule :

Températures du thermomètre à air.	Forces élastiques de la vapeur.	$\log \frac{F}{760}$
°	mm	
— 20	9,80	
— 15	13,55	
— 10	18,47	
— 5	24,83	
0	32,95	
+ 5	43,19	
10	55,97	
15	71,73	
20	90,99	
25	114,30	
30	142,27	
35	175,55	
40	214,81	
45	260,82	
50	314,38	
55	376,29	
60	447,43	
65	528,74	
70	621,15	
75	725,66	
80	843,29	0,0451645
85	975,12	0,1082464
90	1122,26	0,1692812
95	1286,86	0,2283815
100	1467,09	0,2856455
105	1667,19	0,3411715
110	1887,44	0,3950605
115	2129,15	0,4473928
120	2393,67	0,4982503
125	2682,41	0,5477117
130	2996,88	0,5958559
135	3338,56	0,6427455
140	3709,04	0,6884485

Températures du thermomètre à air.	Forces élastiques de la vapeur.	Log $\frac{F}{760}$
°	mm	
145	4109,99	0,7330270
150	4543,13	0,7765418
155	5010,21	0,8190422
160	5513,14	0,8605855
165	6053,83	0,9012167
170	6634,37	0,9409861
175	7256,87	0,9799357
180	7923,55	1,0181066
185	8636,78	1,0555381
190	9399,02	1,0922688

Je regarde cette formule comme représentant le mieux l'ensemble de toutes mes déterminations expérimentales. On peut en juger sur la planche V, où j'ai tracé la courbe représentée par cette formule jusqu'à 100°; je n'ai pas continué ce tracé pour des températures supérieures parce que les abscisses de la formule sont les températures du thermomètre à air, tandis que les abscisses qui ont servi à fixer sur la planche les points des observations sont les températures du thermomètre à mercure n° 1.

Éther chlorhydrique $C^4H^{10}Cl^2$.

L'éther chlorhydrique est préparé en mélangeant de l'alcool absolu avec la moitié de son volume d'une dissolution concentrée d'acide chlorhydrique; le mélange placé dans de la glace, est sursaturé de gaz acide chlorhydrique, abandonné à lui-même pendant quelque temps dans un flacon bouché, puis soumis à la distillation. Le gaz qui se dégage

traverse d'abord un flacon laveur rempli d'eau qui retient l'acide chlorhydrique et l'alcool, puis un second flacon contenant du chlorure de calcium fondu qui absorbe la vapeur d'eau, enfin il se rend dans un ballon entouré d'un mélange réfrigérant, où il se condense à l'état liquide.

L'éther chlorhydrique ainsi obtenu a été agité avec de l'acide sulfurique concentré et froid, afin de lui enlever les dernières traces d'alcool, puis soumis à une nouvelle distillation.

La première série d'expériences a été faite par la méthode statique; on s'est servi de l'appareil des figures 1 et 3, planche IV, en le disposant de manière à pouvoir mesurer des forces élastiques de plusieurs atmosphères.

L'appareil en verre ayant été préalablement bien desséché par un courant d'air sec, on introduit l'éther chlorhydrique dans le récipient *ab*. A cet effet, le robinet *r* ayant été détaché du tube capillaire *fe*, on engage ce tube, à l'aide d'un bouchon bien sec, dans un tube plus large et ouvert aux deux bouts, qui sert d'entonnoir pour verser le liquide. Quand la capacité *ab* est remplie aux $\frac{2}{3}$, on ferme à la lampe le tube *fe*, on verse dans le manomètre, par le tube *mn*, du mercure en quantité telle que ce mercure, se trouvant en entier dans l'un des deux tubes, corresponde à une pression de $\frac{1}{2}$ atmosphère environ. On fait communiquer alors le tube *mn* avec une machine pneumatique, avec intermédiaire du robinet *r'*, et l'on fait le vide. L'éther chlorhydrique ne tarde pas à bouillir dans le récipient *ab*, l'éther gazeux chasse l'air à travers le mercure du manomètre, et si on laisse ce dégagement continuer pendant

quelque temps, on est certain qu'il ne reste pas la moindre trace d'air dans l'appareil. Pour arrêter le dégagement d'éther chlorhydrique, il suffit de faire rentrer l'air par la machine pneumatique.

Pour faire les expériences aux basses températures, on enveloppe la partie *baef* d'un mélange réfrigérant que l'on cherche à maintenir stationnaire vers la température la plus basse, par les moyens que j'ai précédemment indiqués, et l'on verse du mercure par le tube *mn*, pour que le niveau du mercure dans le tube *cd* reste toujours dans la région élevée de ce tube. Le tube *mn* communiquant librement avec l'air extérieur par le robinet *r* ouvert, la force élastique de la vapeur est donnée par la hauteur du baromètre diminuée de la différence de niveau des deux colonnes mercurielles dans les tubes *dc* et *mn*. On élève ensuite la température du mélange réfrigérant par l'addition d'une certaine quantité de dissolution de chlorure de calcium, et pour rendre de nouveau la température stationnaire, on ajoute une petite quantité de glace concassée, le bain étant continuellement agité par l'agitateur. Lorsque la température est devenue stationnaire, on note de nouveau la température et la force élastique. On continue ainsi jusqu'à ce qu'on approche de la température de 0° ; on retire alors le bain de mélange réfrigérant, on lave le réservoir *baef* avec de l'eau, et on l'enveloppe de glace fondante. Comme la température est maintenant parfaitement stationnaire, on en profite pour s'assurer si l'air a été réellement expulsé complétement de l'appareil. Cela est facile, puisqu'on peut déterminer la force élastique de la vapeur en amenant le niveau du mercure à des hauteurs très-différentes du tube *cd*, ce qui fait varier

beaucoup la capacité occupée par la vapeur. Si l'air a été complétement expulsé, la force élastique doit être exactement la même, quel que soit le niveau du mercure dans le tube *cd*. J'ai donné, dans le tableau de la première série, un grand nombre de déterminations dans la glace fondante; on y trouve des variations plus grandes que celles qui pourraient provenir des erreurs d'observations. Cela ne tient pas à ce qu'il restait de l'air dans le tube; la cause en est qu'après chaque variation du volume occupé par la vapeur, on n'a pas attendu assez longtemps pour faire l'observation. Si l'on mesure la force élastique quelques instants après une augmentation considérable de la capacité occupée par la vapeur, on trouve une force élastique trop faible. Si on la mesure immédiatement après une grande diminution de cette capacité, on trouve une force élastique trop forte. C'est que dans le premier cas il y a eu abaissement de température par la production d'une nouvelle quantité de vapeur et par la dilatation de la vapeur existante; et dans l'autre, il y a eu élévation de température, par suite de la condensation de la vapeur. Ces changements de température sont probablement très-faibles, mais il faut attendre quelque temps pour qu'ils n'exercent plus d'influence sensible sur les forces élastiques.

Pour les températures supérieures à 0°, on remplit la cuve EFGH d'eau, que l'on maintient stationnaire à diverses températures. Le tube *mn* communique librement avec l'air, et l'on a soin d'y verser la quantité de mercure nécessaire pour que le niveau du mercure dans le tube *cd* se maintienne entre les limites EE' et FF' du cadre de glace.

Pour continuer à des températures plus élevées, on fait communiquer le tube *mn* à l'aide d'un tube de plomb avec

le grand réservoir W de la figure, qui est muni lui-même d'un manomètre à air libre. En comprimant l'air au degré convenable dans le réservoir W, on peut maintenir les colonnes de mercure dans les deux tubes *cd* et *mn* sensiblement au même niveau, et la force élastique de la vapeur est alors mesurée par la hauteur de mercure annoncée par le manomètre du réservoir W, augmentée ou diminuée de la différence de niveau dans les deux tubes *cd* et *mn*. A l'aide de cette disposition, il a été possible de déterminer, par la méthode statique, les forces élastiques de la vapeur d'éther chlorhydrique jusqu'à 6 atmosphères.

PREMIÈRE SÉRIE (février 1852).

Les points sont marqués 1 *g* sur la courbe de la planche.

Température.	Force élastique.	$\text{Log}\ \frac{F}{760}$
°	mm	
0	457,58	
0	466,26	
0	465,58	
0	468,89	
0	463,33	
0	463,97	moyenne = 466,08
0	467,81	
0	466,31	
0	466,45	
— 31,68	99,98	
— 32,18	97,14	
— 32,18	96,92	
— 27,75	122,40	
— 22,43	163,36	
+ 4,18	552,47	
— 2,22	426,00	
— 3,72	397,35	
— 8,54	322,38	

Température.	Force élastique.	Log $\frac{F}{760}$
+ 3,23	531,28	
3,25	533,08	moy. = 534,07
3,26	537,86	
13,17	787,58	0,0154811
20,77	1037,86	0,1353252
33,71	1603,36	0,3242064
46,64	2370,20	0,4939714
58,45	3306,24	0,6385155
67,32	4167,52	0,7390620

DEUXIÈME SÉRIE (mai 1852).

Cette seconde série d'expériences a été faite dans l'appareil à ébullition de la figure 7, planche IV. La cuve XZ est remplie de glace pour condenser plus sûrement les vapeurs d'éther chlorhydrique et faire revenir le liquide à la chaudière AB.

Les points sont marqués 2 *g* sur la courbe de la planche.

Températures de la vapeur. (N° 8).	Pressions sous lesquelles l'ébullition a lieu.	(Log F — log 760).
°	mm	
13,45	767,68	0,0043666
28,39	1322,68	0,2406478
36,43	1717,21	0,3540073
43,08	2108,32	0,4431188
53,80	2874,78	0,5778091
61,32	3525,05	0,6663455
65,59	4095,70	0,7315145
68,87	4437,05	0,7662758
77,71	5315,70	0,8447469
82,21	5909,70	0,8907518
88,41	6796,97	0,9515037
92,65	7468,64	0,9924256

La formule $\log F = a + b\alpha^t + c\beta^t$ a été calculée pour l'éther chlorhydrique sur les données suivantes :

$$\begin{array}{llll} T_0 = -32{,}0^\circ & & F_0 = 98{,}30^{mm} \\ T_1 = -1{,}0 & & F_1 = 446{,}30 \\ T_2 = +30{,}0 & & F_2 = 1398{,}98 \\ T_3 = 61{,}0 & & F_3 = 3492{,}32 \\ T_4 = 92{,}0 & & F_4 = 7362{,}30 \end{array}$$

On en déduit :

$$\begin{array}{ll} a = 5{,}3517889 & \\ b = -3{,}2622870 & \text{Log } b = 0{,}5135222 \\ c = -0{,}0969484 & \text{Log } c = \bar{2}{,}9865407 \end{array}$$

$$\text{Log } \alpha = \bar{1}{,}9972423$$

$$\text{Log } \beta = \bar{1}{,}9797147$$

$$t = T + 32$$

J'ai calculé, à l'aide de cette formule, la table suivante :

T	F	Log $\frac{F}{760}$
°	mm	
— 30	110,24	
— 25	145,01	
— 20	187,55	
— 15	239,60	
— 10	302,09	
— 5	376,72	
0	465,18	
+ 5	569,32	
+ 10	691,11	
15	832,56	0,0396523
20	996,23	0,1175444
25	1184,17	0,1926032
30	1398,99	0,2650001
35	1643,24	0,3348867
40	1619,58	0,4023909
45	2230,71	0,4676298
50	2579,40	0,5307058
55	2668,43	0,5917131
60	3400,54	0,6507346

T	F (mm)	Log $\frac{F}{760}$
65	3878,52	0,7078524
70	4405,03	0,7631353
75	4982,72	0,8166526
80	5614,11	0,8684670
85	6301,61	0,9186383
90	7047,51	0,9672217
95	7853,92	1,0142728
100	8722,76	1,0598404

Mes thermomètres à mercure ne présentent pas de différences appréciables de marche avec le thermomètre à air entre — 30° et + 100°; la table précédente se rapporte donc également au thermomètre à air.

J'ai tracé sur la planche V la courbe des forces élastiques de l'éther chlorhydrique depuis — 30° jusqu'à + 20°, et la courbe des log $\frac{F}{760}$ de la même vapeur depuis + 13° jusqu'à + 95°; les éléments du tracé graphique étant pris sur la table qui précède. On peut juger jusqu'à quel point les courbes représentent les données de l'observation. On reconnaît d'abord une différence notable entre une courbe qu'on tracerait sur les points de la série 1, donnés par la méthode statique, et une courbe qui passerait par les points de la série 2, obtenus par la méthode dynamique. Cette seconde courbe serait constamment au-dessous de la première; cela semble annoncer que l'éther chlorhydrique, malgré les soins que l'on avait mis à sa préparation, n'était pas absolument pur.

Les points de la série 1 se placent assez bien sur la courbe graphique de la table depuis — 30° jusqu'à 0°, mais depuis 0° jusqu'à + 67° ils sont constamment au-dessus. Les points

de la série 2 se placent, au contraire, très-bien sur la courbe depuis + 28° jusqu'à + 93°. Une seule observation de la série 2 fait exception, c'est celle qui a été prise à + 13°,45, température à laquelle correspond une force élastique trop faible; mais cette première détermination ne peut pas inspirer de confiance, parce que la température d'ébullition de l'éther chlorhydrique se trouvait inférieure à celle de l'air ambiant; la vapeur était donc surchauffée, et le thermomètre qui y plongeait indiquait une température trop élevée. (*Voyez* p. 346.)

Éther bromhydrique $C^4H^{10}Br^2$,

Cet éther a été préparé avec beaucoup de soin dans le laboratoire de M. Würtz; il présentait tous les caractères de pureté. Les expériences n'ont été faites d'abord que par la méthode dynamique, c'est-à-dire dans l'appareil à ébullition de la figure 7, planche IV.

PREMIÈRE SÉRIE (avril 1858).

Les points sont marqués 1 g sur la courbe.

Températures de la vapeur. (N° 53).	(N° 8).	(N° 1).	Pressions sous lesquelles l'ébullition a lieu:
19,74	»	»	375,99
19,85	»	»	377,19
29,09	»	»	558,30
32,26	»	»	608,59
38,57	38,40	38,46	757,46

La dernière expérience a été faite pour comparer les trois thermomètres.

DEUXIÈME SÉRIE (mai 1858).

Les points sont marqués à h sur la courbe.

Températures de la vapeur. (N° 8).	(N° 1).	Pressions sous lesquelles l'ébullition a lieu :	(Log F — log 760).
38°,56	»	763mm,55	0,0020239
60,06	»	1519,61	0,3009157
75,11	»	2319,12	0,4845059
88,39	»	3269,71	0,6336943
88,34	»	3263,50	»
»	94,45	3792,28	0,6980891
»	105,06	4826,77	0,8028457
»	115,74	6072,01	0,9025182
»	126,64	7583,33	0,9990446
»	136,67	9206,25	1,0832715
»	38,46	762,08	0,0011870

Les constantes de la formule

$$\text{Log } F = a + b\alpha^t + c\beta^t$$

ont été calculées sur les données suivantes :

$$T_0 = +20{,}0^\circ \qquad F_0 = 380{,}30^{mm}$$
$$T_1 = 49{,}0 \qquad F_1 = 1076{,}74$$
$$T_2 = 78{,}0 \qquad F_2 = 2496{,}39$$
$$T_3 = 107{,}0 \qquad F_3 = 5024{,}74$$
$$T_4 = 136{,}0 \qquad F_4 = 9088{,}95$$

desquelles on déduit :

$$a = 5{,}6307491$$
$$b = -2{,}9002713 \qquad \text{Log } b = 0{,}4624386$$
$$c = -0{,}1503515 \qquad \text{Log } c = \bar{1}{,}1771077$$
$$\text{Log } \alpha = \bar{1}{,}9979177$$
$$\text{Log } \beta = \bar{1}{,}9895543$$
$$t = T - 20.$$

La table suivante a été calculée sur cette formule :

Températures du thermomètre à mercure.	Forces élastiques de la vapeur.	$\text{Log}\ \frac{F}{760}$
+ 20°	380,30 mm	
25	463,30	
30	559,81	
35	671,31	
40	799,35	0,0219250
45	945,56	0,0948763
50	1111,65	0,1651553
55	1299,41	0,2329333
60	1510,69	0,2983631
65	1747,43	0,3615854
70	2011,59	0,4227264
75	2305,24	0,4819022
80	2630,45	0,5392173
85	2989,38	0,5947681
90	3384,22	0,6486454
95	3817,11	0,7009207
100	4290,33	0,7516769
105	4806,11	0,8009799
110	5366,67	0,8488913
115	5974,26	0,8954704
120	6631,08	0,9407709
125	7339,33	0,9848427
130	8101,15	1,0277333
135	8918,64	1,0694855
140	9793,86	1,1101403

La courbe que l'on a tracée sur la planche V, d'après ce tableau, représente d'une manière satisfaisante l'ensemble de toutes les déterminations expérimentales. On reconnaît cependant que, dans l'intervalle de 60° à 105°, les points observés sont constamment un peu au-dessus de la courbe graphique ; cela tient à ce que l'on a admis, dans le calcul

des constantes de la formule, une valeur de F, un peu trop faible pour $T_1 = 78^\circ,0$.

Depuis l'époque où j'ai calculé cette formule, j'ai jugé utile de faire sur l'éther bromhydrique des expériences, par la méthode statique, dans une grande étendue des températures ; j'ai employé le même produit qui avait servi aux expériences par ébullition. L'appareil était celui qui est décrit en détail, page 382 ; toutefois, pour pouvoir déterminer avec plus de précision les faibles forces élastiques que la vapeur possède dans les basses températures, j'ai établi immédiatement la communication des tubes *mn* (planche IV, figure 8) avec le réservoir W qui communique, lui-même, avec un baromètre manométrique. En faisant un vide plus ou moins complet dans le réservoir, on peut maintenir les colonnes de mercure sensiblement de niveau dans le manomètre de la cuve FE′ (figure 3), de sorte que la force élastique de la vapeur est alors mesurée, immédiatement, par rapport au baromètre. Quand les forces élastiques dépassent celle de l'atmosphère, on fait communiquer le réservoir avec le manomètre ordinaire.

TROISIÈME SÉRIE (février 1859).

Les points sont marqués 3*h* sur la courbe de la planche V.

Températures.	Forces élastiques.	$\text{Log}\ \frac{F}{760}$
°	mm	
— 31,01	31,38	»
— 30,82	31,50	»
— 26,75	40,26	»
— 24,73	44,92	»
— 22,29	52,05	»
— 18,81	63,25	»

Températures.	Forces élastiques.	Log $\frac{F}{760}$
°	mm	
— 15,20	86,75	»
— 11,25	93,94	»
— 9,42	102,77	»
— 7,11	115,54	»
— 4,01	134,21	»
0	162,94	»
0	162,64	»
+ 17,22	344,06	»
21,01	399,89	»
23,01	432,81	»
27,83	519,20	»
32,05	606,55	»
36,00	699,22	»
38,38	759,64	— 0,0002058
42,58	873,67	+ 0,0605338
40,97	831,67	0,0391374
21,46	408,08	»
36,93	722,73	»
41,40	843,40	0,0452200
46,91	1011,11	0,1239848
50,86	1150,35	0,1800165
56,64	1367,15	0,2550029
61,32	1577,44	0,3171393
66,86	1854,17	0,3873361

Les déterminations de cette série, qui ont été faites par la méthode statique, s'accordent parfaitement avec celles des précédentes séries, qui ont été obtenues par la méthode dynamique ; cela prouve la pureté parfaite de l'éther bromhydrique. Elles nous permettent, en outre, d'étendre notre courbe graphique dans les basses températures jusqu'à — 30°.

Pour représenter l'ensemble des déterminations faites par les deux méthodes, j'ai calculé une nouvelle formule sur les données suivantes :

$T_0 = -24{,}0^{\circ}$	$F_0 = 46{,}80^{mm}$
$T_1 = +16{,}0$	$F_1 = 330{,}05$
$T_2 = 56{,}0$	$F_2 = 1340{,}64$
$T_3 = 96{,}0$	$F_3 = 3927{,}48$
$T_4 = 136{,}0$	$F_4 = 9088{,}95$

On déduit de là les valeurs suivantes des constantes :

$a = 5{,}2894363$

$b = -3{,}4977248 \qquad \text{Log } b = 0{,}5437857$

$c = -0{,}1214656 \qquad \text{Log } c = \bar{1}{,}0844535$

$$\text{Log } \alpha = \bar{1}{,}9973769$$

$$\text{Log } \beta = \bar{1}{,}9823164$$

$$t = T + 24$$

D'après cette formule, j'ai calculé la table suivante :

T	F	$\text{Log } \frac{F}{760}$
-30°	$32{,}18^{mm}$	
-25	44,06	»
-20	59,16	»
-15	78,09	»
-10	101,54	»
-5	130,58	»
0	165,57	»
$+5$	207,21	»
10	257,40	»
15	316,92	»
20	387,03	»
25	469,07	»
30	564,51	»
35	674,92	»
40	801,92	0,0233215
45	947,28	0,0956655
50	1112,79	0,1656011
55	1300,35	0,2332486
60	1511,92	0,2987135
65	1749,47	0,3620932

T	F	Log $\frac{F}{760}$
70°	2015mm,06	0,4234741
75	2310,73	0,4829368
80	2638,57	0,5405557
85	3000,63	0,5963991
90	3398,95	0,6505306
95	3835,53	0,7030115
100	4312,32	0,7538977
105	4831,22	0,8032433
110	5394,01	0,8510980
115	6002,41	0,8975121
120	6658,00	0,9425303
125	7362,25	0,9861971
130	8116,49	1,0285549
135	8921,92	1,0696447
140	9779,56	1,1095056

Les températures inscrites dans ce tableau peuvent être considérées comme se rapportant au thermomètre à air, car le thermomètre à mercure n° 1, qui a servi exclusivement pour les températures supérieures à 100°, ne présente qu'une très-faible différence jusqu'à 136° avec le thermomètre à air (page 437).

J'ai tracé sur la planche V la courbe graphique d'après les éléments de la table qui précède. Cette courbe représente, d'une manière satisfaisante, l'ensemble de toutes les déterminations. Le maximum d'écart a lieu entre — 10° et + 30°, et à 0° la courbe donne 165mm,57 pour la force élastique, tandis que l'observation a donné 162mm,75 ; on atteindrait un accord plus complet encore en diminuant un peu la valeur F_1 = 330mm,05 correspondant à T_1 = 16°,0, que l'on a admise dans le calcul des constantes de la formule.

Éther iodhydrique $C^4H^{10}Io^2$.

L'éther iodhydrique a été préparé en chauffant de l'iodure de phosphore avec de l'alcool absolu ; le liquide a été agité longtemps avec de l'eau alcaline, puis distillé sur du chlorure de calcium pulvérisé. L'expérience a été faite par la méthode statique, dans l'appareil décrit t. XXI, page 489; la force élastique de l'air sec resté dans le ballon était à 0° de $2^{mm},02$.

Les points sont marqués *j* sur la courbe de la planche V.

Températures.	Forces élastiques.
°	mm
7,70	61,91
12,49	77,66
18,07	100,50
21,81	118,64
25,49	139,15
33,36	193,01
40,30	253,81
46,75	323,11
49,68	359,90

Je n'ai pas fait d'expériences sur l'éther iodhydrique dans l'appareil à ébullition, parce que j'ai reconnu que cet éther attaque vivement le métal, même sous des pressions peu considérables, et j'ai craint que l'appareil ne fût bientôt hors de service.

Les forces élastiques de l'éther iodhydrique ayant été déterminées entre des limites de température très-restreintes, de 7° à 50°, je n'ai pas jugé utile de calculer une formule à deux exponentielles; je me suis contenté de la formule plus simple

$$\text{Log } F = a + b\alpha^t$$

d'après les éléments suivants :

$$T_0 = 8^{\circ},0 \qquad F_0 = 62^{mm},8$$
$$T_1 = 29,0 \qquad F_1 = 162,2$$
$$T_2 = 50,0 \qquad F_2 = 364,0$$

On en déduit

$$a = 4,5800247$$
$$b = -2,7820651 \qquad \text{Log } b = 0,4443673$$
$$\text{Log } \alpha = \bar{1},9966846$$

A l'aide de cette formule j'ai calculé la table suivante entre 0° et 60° :

Températures des thermomètres à air et à mercure.	Forces élastiques de la vapeur.
°	mm
0	41,95
5	54,14
10	69,20
15	87,64
20	110,02
25	136,95
30	169,07
35	207,09
40	251,73
45	303,77
50	364,00
55	433,21
60	512,25

La formule représente les observations d'une manière satisfaisante.

Esprit de bois ou *alcool méthylique* $C^2H^8O^2$.

L'esprit de bois qui a servi à ces expériences a été préparé au moyen de l'éther méthyloxalique, purifié par cristallisa-

tion, puis par expression de la masse cristalline entre plusieurs couches de papier joseph. On a décomposé l'éther méthyloxalique en le faisant bouillir avec de l'eau; l'acide oxalique se sépare à l'état hydraté, et l'esprit de bois se dégage mêlé avec beaucoup d'eau. On l'obtient anhydre en le rectifiant plusieurs fois sur de la chaux caustique.

PREMIÈRE SÉRIE (mars 1857).

Les points sont marqués *i i* sur la courbe de la planche V.

Ces expériences ont été faites par la méthode statique, avec l'appareil décrit page 382. A l'aide de la machine pneumatique et de la vapeur qui se dégage du liquide, on a chassé complétement l'air de l'appareil.

T	F
°	mm
— 14,15	9,76
— 13,09	11,77
— 7,62	16,90
0,	27,77
0,	27,85
+ 2,52	31,81
9,52	49,92
19,40	85,54
21,81	97,46
21.93	97,84
22,14	98,52
23,56	107,26
26,01	121,33
27,15	128,76
27,19	129,56
30,38	152,08
31,61	161,22
31,61	160,92

T	F
°	mm
42,68	274,38
42,68	274,64
49,17	366,93
54,12	454,61
54,28	453,93
59,46	569,25
63,57	666,83
66,56	754,14

Les deux séries suivantes ont été faites dans l'appareil à ébullition de la figure 7, planche IV.

L'ébullition de l'esprit de bois est très-tumultueuse, elle a lieu souvent avec de violents soubresauts. J'ai fait beaucoup de tentatives pour les éviter, mais je n'ai pas réussi. En plaçant dans la petite chaudière une spirale en fil de cuivre, munie de plusieurs pointes et s'élevant du fond de la cornue jusqu'à son couvercle, on évite les soubresauts violents, mais le thermomètre ne marque pas l'état stationnaire comme dans les liquides à ébullition tranquille; il oscille entre des limites qui ne dépassent pas quelques fractions de degré sous des pressions plus grandes que celle de l'atmosphère, mais qui atteignent plusieurs degrés sous les pressions très-faibles.

DEUXIÈME SÉRIE (avril 1857).

Les points sont marqués 2 *i* sur la courbe.

Températures de la vapeur. (N° 8).		Pressions sous lesquelles l'ébullition a lieu :
°		mm
27,26	»	108,96
42,74	»	235,91
50,63	»	353,49
57,84	»	467,68
61,84	»	611,79
68,14	»	771,25

L'ébullition sous ces faibles pressions est très-irrégulière; le thermomètre oscille continuellement, et on peut le faire varier de plusieurs degrés en déplaçant la flamme à gaz qui échauffe le fond de la petite cornue. Les températures d'ébullition que l'on observe ainsi sous une même pression sont, toutes, plus élevées que celle qui a été trouvée dans la série 1 par la méthode statique, comme correspondant à la force élastique de la vapeur qui fait équilibre à cette pression. Ainsi la vapeur sort évidemment *suréchauffée* des liquides très-cohérents qui bouillent avec soubresauts.

TROISIÈME SÉRIE (avril 1857).

Les points sont marqués 3 *i* sur la courbe.

Températures de la vapeur. (N° 1).		Pressions sous lesquelles l'ébullition a lieu :	(Log F — log 760).
67°,88	»	770mm,30	0,0058463
82,73	»	1332,69	0,2439188
95,42	»	2067,22	0,4345689
105,42	»	2840,04	0,5725047
113,00	»	3559,26	0,6705510
121,86	»	4573,82	0,7794636
129,91	»	5681,48	0,8736494
134,88	»	6454,10	0,9290221
145,19	»	7542,74	0,9967132
148,52	»	9028,30	1,0747924

Le liquide bout encore avec des soubresauts marqués jusqu'à ce que la pression dépasse 3 atmosphères ; sous des pressions plus grandes, les soubresauts sont rares et peu sensibles; le thermomètre montre alors des températures à peu près stationnaires.

J'ai calculé pour l'esprit de bois une formule à 2 expo-

nentielles d'après les données suivantes, dont les trois premières sont déduites des expériences de la première série et ont été faites par la méthode statique, et dont les deux dernières ne se trouvent heureusement pas entre les limites de température où les ébullitions sont très-irrégulières :

$$T_0 = -\ 14^\circ{,}0 \qquad F_0 = 10^{mm}{,}02$$
$$T_1 = 25{,}0 \qquad F_1 = 116{,}00$$
$$T_2 = 64{,}0 \qquad F_2 = 680{,}20$$
$$T_3 = 103{,}0 \qquad F_3 = 2640{,}06$$
$$T_4 = 142{,}0 \qquad F_4 = 7723{,}49$$

d'où l'on déduit

$$a = 5{,}9051569$$
$$b = -\ 4{,}5376050 \qquad \text{Log } b = 0{,}6568267$$
$$c = -\ 0{,}3666842 \qquad \text{Log } c = \bar{1}{,}5642921$$
$$\text{Log } \alpha = \bar{1}{,}9977329$$
$$\text{Log } \beta = \bar{1}{,}9891933$$

La table suivante a été calculée d'après cette formule

Températures du thermomètre à mercure.	Forces élastiques de la vapeur.	Log $\frac{F}{760}$
− 30°	2,67 mm	
− 25	4,14	
− 20	6,27	
− 15	9,29	
− 10	13,47	
− 5	19,17	
0	26,82	
+ 5	36,89	
10	50,13	
15	67,11	
20	88,67	
25	115,99	
30	149,99	
35	192,01	

Températures du thermomètre à mercure.	Forces élastiques de la vapeur.	Log $\frac{F}{760}$
°	mm	
40	243,51	
45	306,13	
50	381,68	
55	472,20	
60	579,93	
65	707,33	
70	857,10	0,0522170
75	1032,14	0,1329251
80	1238,47	0,2110703
85	1470,92	0,2867746
90	1741,67	0,3601513
95	2051,71	0,4313010
100	2405,15	0,5003283
105	2806,27	0,5673163
110	3259,60	0,6323495
115	3769,80	0,6955033
120	4341,77	0,7568530
125	4980,55	0,8164633
130	5691,30	0,8743980
135	6479,32	0,9307160
140	7337,10	0,9847104
145	8308,87	1,0387283
150	9361,35	1,0905250

La courbe graphique, que j'ai tracée sur la planche V d'après les éléments de cette table, représente parfaitement les observations de la série 1 et celles de la série 3 qui dépassent 100°. Mais toutes les expériences par ébullition, qui correspondent à des températures inférieures à 100°, donnent des points qui sont très-inférieurs à la courbe, comme si la vapeur du liquide bouillant avec soubresauts était surchauffée.

Je n'ai pas jugé utile de calculer une seconde formule pour laquelle les températures seraient prises sur le thermomètre

à air. Pour cela, il suffirait de corriger une seule des données de la page 459 et de poser

$$T_4 = 142^{\circ},0 \qquad F_4 = 7766,20,$$

car 142°,0 du thermomètre à air correspondent à 142°,22 du thermomètre à mercure n° 1 d'après la table de la page 437.

Hydrocarbure de brôme $C^4H^8Br^4$.

L'hydrocarbure de brôme a été préparé par l'action du brôme sur le gaz oléfiant; le liquide obtenu a été purifié par des lavages avec une dissolution alcaline faible, puis distillé sur du chlorure de calcium. On l'a solidifié ensuite dans de la glace (1), et on a exprimé fortement la masse cristalline entre plusieurs doubles de papier joseph. On a déterminé les forces élastiques de la vapeur aux basses températures par la méthode statique, avec l'appareil décrit t. XXI, page 489. L'air sec resté dans le ballon, avant la rupture de l'ampoule, avait une force élastique de $6^{mm},19$ à 0°.

PREMIÈRE SÉRIE (décembre 1857).

Les points sont marqués 1 *k* sur la courbe de la planche.

Températures. (N° 52).		Forces élastiques.
°		mm
— 28,21	»	1,51
— 23,16	»	1,90
— 19,71	»	2,03

---

(1) J'ai trouvé que le point de fusion de l'hydrocarbure de brôme est à + 9°,53.

Températures. (N° 52).		Forces élastiques.
°		mm
— 17,67	»	2,20
— 12,30	»	2,65
— 7,18	»	3,24
0°	»	3,47
+ 5,62	»	5,53
+ 6,54	»	6,16
+ 12,35	»	6,74
+ 16,05	»	7,96
+ 20,81	»	10,48
+ 28,62	»	15,59

DEUXIÈME SÉRIE (janvier 1858).

Les expériences de la 2e et de la 3e série ont été faites avec l'appareil à ébullition décrit page 345.

Les points sont marqués 2 *k* sur la courbe de la planche V.

Températures dans la vapeur. (N° 1).	Pressions sous lesquelles l'ébullition a lieu :	(Log F — Log 760)
°	mm	
131,50	757,19	— 0,0016030
124,60	625,25	»
152,18	1283,40	0,2275484
170,22	1943,58	0,4077933
188,67	2865,41	0,5763717
204,29	3873,87	0,7073314
214,91	4691,79	0,7905259
222,86	5361,04	0,8484322
225,41	5555,40	0,8639019
236,62	6643,18	0,9415637

TROISIÈME SÉRIE (janvier 1858).

Les points sont marqués 3 *k* sur la courbe.

Températures dans la vapeur. (N° 1).		Pressions sous lesquelles l'ébullition a lieu :
75°,24	»	113mm,06
88,30	»	189,46
97,44	»	268,62
105,62	»	354,96
112,49	»	430,96
119,17	»	536,82
124,61	»	628,10
131,49	»	761,04

La formule destinée à représenter l'ensemble de ces observations a été calculée d'après les données suivantes :

$$T_0 = -28^\circ \qquad F_0 = 1^{mm},50$$
$$T_1 = +35 \qquad F_1 = 21,80$$
$$T_2 = 98 \qquad F_2 = 271,80$$
$$T_3 = 161 \qquad F_3 = 1600,00$$
$$T_4 = 224 \qquad F_4 = 5467,81$$

Les constantes que l'on en déduit sont les suivantes :

$$a = 4,9408946$$
$$b = -5,2252897 \qquad \text{Log } b = 0,7181103$$
$$c = 0,4604864 \qquad \text{Log } c = \bar{1},6632169$$
$$\text{Log } \alpha = 1,9974690$$
$$\text{Log } \beta = \bar{1},9773104$$
$$t = T + 28$$

Le second terme $c\beta^t$ n'a de valeur sensible que depuis les basses températures jusqu'à + 100°; il est complétement négligeable pour les températures plus élevées.

La table suivante a été calculée d'après cette formule :

Températures du thermomètre à mercure.	Forces élastiques.	$\text{Log}\ \frac{F}{760}$
— 25°	1,58 mm	»
— 20	1,81	»
— 15	2,14	»
— 10	2,60	»
— 5	3,23	»
0	4,06	»
+ 5	5,15	»
10	6,56	»
15	8,37	»
20	10,67	»
25	13,58	»
30	17,24	»
35	21,80	»
40	27,44	»
45	34,39	»
50	42,86	»
55	53,16	»
60	65,57	»
65	80,44	»
70	98,16	»
75	119,15	»
80	143,86	»
85	172,79	»
90	206,49	»
95	245,54	»
100	290,56	»
105	342,20	»
110	400,83	»
115	467,85	»
120	543,65	»
125	629,01	»
130	724,74	»
135	831,64	0,0391230
140	950,55	0,0971625
145	1082,30	0,1535350

Températures du thermomètre à mercure.	Forces élastiques.	$\text{Log}\ \frac{F}{760}$
°	mm	
150	1227,73	0,2082890
155	1387,66	0,2614697
160	1562,92	0,3131233
165	1754,32	0,3632948
170	1962,63	0,4120242
175	2188,61	0,4593540
180	2432,98	0,5053249
185	2696,43	0,5499755
190	2979,60	0,5933440
195	3283,07	0,6354668
200	3607,39	0,6763797
205	3953,07	0,7161207
210	4320,45	0,7547160
215	4709,96	0,7922037
220	5121,88	0,8286157
225	5556,41	0,8639810
230	6013,75	0,8983320
235	6494,00	0,9316966
240	6997,06	0,9641020

La courbe graphique de la planche V a été tracée d'après ce tableau, et l'on peut reconnaître sur la planche comment cette courbe et par suite la formule représentent l'ensemble des observations. Les points de la première série, qui a été obtenue par la méthode statique, se placent presque rigoureusement sur la courbe ; malheureusement les observations faites par cette méthode n'ont pas été poussées à des températures assez élevées. Les points des séries 2 et 3 ont été obtenus par la méthode des ébullitions ; ils sont au-dessous de la courbe depuis 75° jusqu'à 98° où les forces élastiques sont faibles ; de 100° à 131°,5, température d'ébullition du liquide sous la pression ordinaire de l'atmosphère, les points sont généralement un peu au-dessus de la courbe des

forces élastiques; enfin, à partir de 131°,5, les points passent au-dessous de la courbe des log $\frac{F}{760}$ en s'en rapprochant de plus en plus; la coïncidence est presque parfaite de 210° à 240°. Il est facile de reconnaître que l'on obtiendrait une formule qui présenterait de moindres écarts, si l'on diminuait la valeur de F_3 dans les données qui ont servi à calculer les constantes de la formule que nous discutons. Je n'ai pas jugé utile de recommencer ces calculs assez longs, car la formule pour le thermomètre à mercure ne se rapporterait en tous cas, dans les températures élevées, qu'au thermomètre spécial que j'ai employé, et il importe surtout d'avoir une formule exacte par rapport au thermomètre à air. Or, d'après le tableau de la page 437,

161°,00 du thermom. à air correspondent à	161°,48 du thermom. à mercure n° 1;		
224°,00	id.	225°,52	id.

d'après les courbes graphiques

à 161°,48 du therm. à mercure n° 1 correspond $F = 1618{,}50$ que je remplace par $F = 1610{,}00$ pour corriger l'écart que j'ai précédemment signalé;
à 225° du thermomètre à mercure n° 1 correspond $F = 5604{,}20$.

J'admets donc les données suivantes pour calculer la formule par rapport au thermomètre à air :

$$
\begin{array}{llll}
T_0 = -\ 28^{\circ} & & F_0 = & 1{,}50^{\text{mm}} \\
T_1 = +\ 35 & & F_1 = & 21{,}80 \\
T_2 = \ \ 98 & & F_2 = & 271{,}80 \\
T_3 = \ \ 161 & & F_3 = & 1610{,}00 \\
T_4 = \ \ 224 & & F_4 = & 5604{,}20
\end{array}
$$

on déduit de là pour valeur des constantes

$$a = 5{,}0188136$$
$$b = -5{,}2589812, \qquad \text{Log } b = 0{,}7209016$$
$$c = +0{,}4162589, \qquad \text{Log } c = \bar{1}{,}6193635$$
$$\text{Log } \alpha = \bar{1}{,}9975516$$
$$\text{Log } \beta = \bar{1}{,}9712880$$
$$t = T + 28$$

Le second terme $c\beta^t$ de la formule n'a de valeur importante que dans les basses températures ; on peut le négliger pour les températures supérieures à 50°. En effet, si l'on représente par F la force élastique de la vapeur calculée par la formule

$$\text{Log } F = a + b\alpha^t + c\beta^t,$$

et par F' la force élastique calculée avec la formule

$$\text{Log } F = a + b\alpha^t,$$

on a

T	F	F'	Différences.
°	mm	mm	mm
20	10,57	10,15	0,42
30	17,20	16,85	0,35
40	27,49	27,19	0,30
50	42,99	42,75	0,24
60	65,75	65,56	0,19
70	98,36	98,22	0,14
80	144,02	143,91	0,11
90	206,58	206,50	0,08
100	290,49	290,43	0,06

La table suivante a été calculée d'après cette formule

Températures du thermomètre à air.	Forces élastiques de la vapeur.	$\text{Log } \frac{F}{760}$
°	mm	
— 25	1,55	»
— 20	1,73	»
— 15	2,03	»
— 10	2,48	»

Températures du thermomètre à air.	Forces élastiques de la vapeur.	$\text{Log}\ \frac{F}{760}$
°	mm	
— 5	3,09	»
0	3,92	»
5	5,01	»
10	6,42	»
15	8,25	»
20	10,57	»
25	13,51	»
30	17,20	»
35	21,80	»
40	27,49	»
45	34,47	»
50	42,99	»
55	53,31	»
60	65,75	»
65	80,64	»
70	98,36	»
75	119,34	»
80	144,02	»
85	172,92	»
90	206,58	»
95	245,51	»
100	290,43	»
105	342,11	»
110	401,08	»
115	468,13	»
120	544,06	»
125	629,66	»
130	725,77	»
135	833,26	0,0399666
140	953,00	0,0982817
145	1085,89	0,1549740
150	1232,83	0,2100916
155	1394,73	0,2636770
160	1572,49	0,3157733
165	1766,99	0,3664219
170	1979,14	0,4156620

Températures du thermomètre à air.	Forces élastiques de la vapeur.	$\text{Log}\ \frac{F}{760}$
°	mm	
175	2209,77	0,4635338
180	2459,73	0,5100748
185	2729,84	0,5553231
190	3020,83	0,5993130
195	3833,45	0,6420800
200	3668,36	0,6836586
205	4026,25	0,7240876
210	4407,52	0,7633809
215	4812,84	0,8015880
220	5242,61	0,8387338
225	5597,17	0,8748456
230	6176,87	0,9099550
235	6681,92	0,9440880
240	7212,51	0,9772726

Acétone C^3H^6O.

L'acétone a été préparée en distillant dans une bouteille en fer un mélange d'acétate de chaux et d'une petite quantité de chaux vive. Le liquide recueilli a été distillé plusieurs fois sur de la chaux vive et sur du chlorure de calcium sec, réduit en poudre fine.

Les expériences ont été faites avec l'appareil à ébullition, fig. 7, pl. IV; un seul thermomètre plonge dans la vapeur.

PREMIÈRE SÉRIE (avril 1854).

Les points sont marqués 1 *l* sur la courbe de la planche V.

Températures de la vapeur. (N° 25).	(N° 8).	(N° 1).	Pression sous laquelle l'ébullition a lieu :
°			mm
21,46	»	»	192,23
27,95	»	»	255,85

Températures de la vapeur.			Pression sous laquelle l'ébullition a lieu :
(N° 25).	(N° 8).	(N° 1).	
°			mm
33,47	»	»	322,24
38,74	»	»	399,57
42,63	42,65	»	463,75
»	43,05	»	470,40
»	46,86	»	542,09
»	51,53	»	642,76
»	53,24	»	682,86
»	56,51	»	765,86

DEUXIÈME SÉRIE (avril 1854).

Les points sont marqués 2 *l* sur la courbe de la planche.

Températures de la vapeur.		Pressions sous lesquelles l'ébullition a lieu :	(Log F — log 760).
(N° 8).	(N° 1).	mm	
56,79	»	772,47	0,0070680
74,22	»	1354,69	0,2510295
86,32	»	1934,05	0,4056429
95,69	»	2500,77	0,5172654
106,28	»	3284,03	0,6355895
»	106,30	3284,30	0,6356292
»	112,90	3862,32	0,7060324
»	120,88	4654,09	0,7870221
»	124,42	5038,87	0,8215221
»	132,27	5979,61	0,8958585
»	140,40	7080,66	0,9692626
»	56,76	772,05	»

Les constantes de la formule d'interpolation à deux exponentielles ont été calculées d'après les données suivantes :

$$T_0 = +22{,}0^{\circ} \qquad F_0 = 197{,}40^{mm}$$
$$T_1 = 51{,}0 \qquad F_1 = 631{,}00$$
$$T_2 = 80{,}0 \qquad F_2 = 1611{,}07$$
$$T_3 = 109{,}0 \qquad F_3 = 3507{,}63$$
$$T_4 = 138{,}0 \qquad F_4 = 6699{,}06$$

On en déduit :

$$a = 5,2143078$$
$$b = -2,901787 \qquad \text{Log } b = 0,4626656$$
$$c = +0,0171737 \qquad \text{Log } c = \bar{2},2348648$$
$$\text{Log } \alpha = \bar{1},9972399$$
$$\text{Log } \beta = \bar{1},9561575$$
$$t = \text{T} - 22,0$$

La formule à deux exponentielles

$$\text{Log F} = a + b\alpha^t + c\beta^t$$

doit être employée pour les basses températures jusqu'à 60°,0 ; mais, pour les températures plus élevées, on peut se contenter de la formule plus simple

$$\text{Log F} = a + b\alpha^t,$$

a, b et α ayant les mêmes valeurs que ci-dessus ; en effet pour

T = 25°,	la première formule donne F =	226,27,	la seconde donne F =	232,98.	Différence	6,71 mm
60,	»	860,48,	»	861,22.	»	0,74
80,	»	1611,05,	»	1611,23.	»	0,18

La table suivante a été calculée d'après la formule à deux exponentielles :

Températures du thermomètre à mercure.	Forces élastiques de la vapeur.	$\text{Log } \frac{\text{F}}{760}$
°	mm	
20,0	179,63	
25	226,27	
30	281,00	
35	345,15	
40	420,15	
45	507,52	
50	602,86	
55	725,95	

Températures du thermomètre à mercure.	Forces élastiques de la vapeur.	Log $\frac{F}{760}$
°	mm	
60	860,48	0,0539277
65	1014,32	0,1253605
70	1189,38	0,1945072
75	1387,62	0,2614577
80	1611,05	0,3262953
85	1861,81	0,3891228
90	2141,66	0,4499372
95	2452,81	0,5088500
100	2797,27	0,5659201
105	3177,00	0,6212042
110	3593,98	0,6747600
115	4050,02	0,7266408
120	4546,86	0,7768981
125	5086,25	0,8255842
130	5669,72	0,8727483
135	6298,68	0,9184361
140	6974,43	0,9626954

Les courbes graphiques de la planche V ont été tracées d'après cette table. On reconnaît qu'elles s'accordent parfaitement avec les points fournis par les observations ; la concordance a lieu aussi bien pour la série 1, dont les observations ont été faites par la méthode statique, que pour la série 2, qui a été obtenue par la méthode dynamique. Cela prouve la pureté de l'acétone qui a été employée pour les expériences. Depuis 116° jusqu'à 140°, les points fournis par l'observation s'élèvent cependant sensiblement au-dessus de la courbe graphique ; cela tient à ce que l'on a admis pour F_4 une valeur un peu trop faible.

Les températures supérieures à 100° ont été prises sur le thermomètre à mercure n° 1. Or, d'après le tableau de la page 437, ce thermomètre marque 148°,21 quand le ther-

momètre à air marque 148°,00, et à la température 148°,21 du thermomètre à mercure correspond une force élastique de 6767,27, comme on le déduit de la courbe graphique en y faisant toutefois la correction que nous venons de signaler. D'après cela, nous avons calculé une seconde formule pour laquelle les températures sont prises sur le thermomètre à air; les données qui ont servi au calcul des constantes sont les suivantes :

	mm
$T_0 = 22$	$F_0 = 197,40$
$T_1 = 51$	$F_1 = 631,00$
$T_2 = 80$	$F_2 = 1611,07$
$T_3 = 109$	$F_3 = 3507,63$
$T_4 = 138$	$F_4 = 6727,27$

On en déduit les valeurs suivantes des constantes :

$$a = 5,6092711$$
$$b = -3,1660222 \qquad \text{Log } b = 0,5005140$$
$$c = -0,1479018 \qquad \text{Log } c = \bar{1},1699735$$
$$\text{Log } \alpha = \bar{1},9369193$$
$$\text{Log } \beta = \bar{1},6827856$$
$$t = T - 22$$

La table que l'on calculerait d'après cette nouvelle formule ne présenterait de différences sensibles avec celle de la page 469 qu'à partir de 110°; je n'ai pas jugé utile de la calculer.

Chlorure de silicium $SiCl^6$

Le chlorure de silicium a été préparé par le procédé ordinaire; on l'a purifié en le distillant sur du mercure. On n'a déterminé les forces élastiques de la vapeur du chlorure de

silicium que par la méthode statique, et dans l'appareil que nous avons décrit page 382. On a dû renoncer à se servir de la méthode par ébullition, parce que le chlorure de silicium attaque facilement les métaux surtout à des températures élevées.

Les points sont marqués *n* sur la courbe de la planche V.

T	F
°	mm
— 26,22	18,48
— 25,01	19,50
— 22,06	23,21
— 19,47	27,13
— 16,28	32,55
— 11,61	42,68
— 4,35	61,74
— 1,91	70,17
0	76,76
+ 2,57	87,27
8,04	113,49
18,10	180,08
21,25	210,20
22,48	214,75
25,26	245,54
28,02	269,29
32,90	326,60
36,06	366,58
36,59	380,27
42,09	458,90
44,70	507,34
49,48	596,25
54,02	693,29
56,97	763,78
60,07	841,41
63,30	926,83

Les expériences sur le chlorure de silicium n'ayant été

faites que dans une faible étendue de température et de pression, je n'ai pas jugé utile de les représenter par une formule à deux exponentielles; je me suis borné à la formule plus simple :

$$\text{Log } F = a + b\alpha^t,$$

en adoptant les données suivantes :

$$T_0 = -26^{\circ} \qquad F_0 = 18{,}50^{\text{mm}}$$
$$T_1 = +18 \qquad F_1 = 179{,}80$$
$$T_2 = 62 \qquad F_2 = 890{,}00$$

J'en déduis pour les constantes :

$$a = 4{,}5959425$$
$$b = -3{,}3287708 \qquad \log b = 0{,}5222840$$
$$\log \alpha = \bar{1}{,}9965260$$
$$t = T + 26$$

Cette formule donne la table suivante :

Températures du thermomètre à mercure.	Forces élastiques.
°	mm
— 25	19,66
— 20	26,49
— 15	35,28
— 10	46,46
— 5	60,52
0	78,02
+ 5	99,59
10	125,90
15	157,74
20	195,86
25	241,15
30	294,49
35	356,83
40	429,08
45	512,32

Températures du thermomètre à mercure.	Forces élastiques.
°	mm
50	607,46
55	715,44
60	837,23
65	973,74

La courbe graphique a été tracée sur la planche V d'après les éléments de ce tableau ; on voit qu'elle représente l'ensemble des observations d'une manière très-satisfaisante.

Chlorure phosphoreux Ph^2Cl^6.

Le chlorure phosphoreux liquide a été purifié par distillation sur du mercure. On a déterminé les forces élastiques de la vapeur, par la méthode statique, dans l'appareil décrit page 382.

Les points sont marqués *o* sur la courbe de la planche V.

T	F
°	mm
0	37,98
15,70	80,99
19,64	99,30
25,81	129,56
31,33	164,56
35,22	192,49
38,08	216,90
41,63	248,06
45,51	288,22
50,56	345,17
56,08	422,10
60,71	494,24
64,89	568,86
67,35	619,63

Je n'ai également calculé, pour le chlorure phosphoreux, qu'une formule à une seule exponentielle; j'ai admis les données suivantes :

$$T_0 = 0^\circ \qquad F_0 = 37^{mm},98$$
$$T_1 = 34 \qquad F_1 = 183,80$$
$$T_2 = 68 \qquad F_2 = 632,60$$

Les valeurs des constantes que l'on en déduit sont :

$$a = 4,7479108$$
$$b = -3,1683558 \qquad \log 6 = 0,5008340$$
$$\log \alpha = \bar{1},9968895$$
$$t = T$$

Cette formule donne la table suivante :

Températures du thermomètre à mercure.	Forces élastiques de la vapeur.
0°	37mm,98
5	49,09
10	62,88
15	79,85
20	100,55
25	125,59
30	155,65
35	191,45
40	233,78
45	283,46
50	341,39
55	408,46
60	485,63
65	573,86
70	674,23
75	787,61

Je me suis servi de cette table pour tracer la courbe graphique de la planche V; on reconnaît que cette courbe représente bien l'ensemble des observations.

Chlorure de bore Bo Cl^6.

Le chlorure de bore a été préparé par M. Cloez, en faisant passer du chlore sec sur un mélange d'acide borique anhydre et de charbon, chauffé dans un tube de porcelaine. Le liquide, condensé dans un mélange réfrigérant, a été renfermé dans un tube scellé à la lampe. Comme il renfermait beaucoup de chlore dissous, on l'a agité avec un peu de mercure avant de l'introduire dans l'appareil des forces élastiques. La décoloration n'a été complète que lorsque le liquide, versé dans le réservoir *ab* de l'appareil (figure 8), a été soumis pendant quelque temps à l'ébullition dans le vide formé par la machine pneumatique. Cette dernière opération avait d'ailleurs pour but de chasser complétement l'air de l'appareil.

Températures du thermomètre à mercure.	Forces élastiques de la vapeur.	$\log \frac{F}{760}$
°	mm	
— 28,42	106,45	»
— 27,13	113,20	»
— 25,94	120,51	»
— 25,38	124,89	»
— 23,87	133,08	»
— 20,22	157,74	»
— 16,84	186,11	»
— 13,97	211,90	»
— 9,50	258,88	»
— 6,12	298,18	»
0	381,32	»
+ 7,80	520,17	»
9,26	549,81	»
11,35	593,87	»
15,38	686,27	»
18,10	754,16	»

Températures du thermomètre à mercure.	Forces élastiques de la vapeur.	$\text{Log}\ \frac{F}{760}$
°	mm	
22,59	885,03	0,0661444
30,60	1145,06	0,1780148
38,93	1470,80	0,2867400
48,27	1923,33	0,4032402
57,42	2506,89	0,5183219
70,01	3381,15	0,6482958
82,45	4483,88	0,7708404

J'ai calculé, pour représenter les forces élastiques de la vapeur du chlorure de bore aux diverses températures, une formule à deux exponentielles, et j'ai adopté les données suivantes qui ont été prises sur une courbe graphique provisoire :

$$T_0 = -27 \qquad F_0 = 114{,}00\ \text{mm}$$
$$T_1 = 0 \qquad F_1 = 381{,}32$$
$$T_2 = +27 \qquad F_2 = 1022{,}85$$
$$T_3 = 54 \qquad F_3 = 2275{,}17$$
$$T_4 = 81 \qquad F_4 = 4341{,}24$$

On en déduit pour les valeurs des constantes :

$$a = 4{,}8139298$$
$$b = -2{,}7690345 \qquad \text{Log}\ b = 0{,}4423284$$
$$c = +0{,}0120096 \qquad \text{Log}\ c = \bar{2}{,}0795290$$
$$\text{Log}\ \alpha = \bar{1}{,}9965575$$
$$\text{Log}\ 6 = \bar{1}{,}9770709$$
$$t = T + 27$$

La table suivante a été calculée d'après cette formule :

Températures du thermomètre à mercure.	Forces élastiques de la vapeur.	$\text{Log}\ \frac{F}{760}$
°	mm	
— 30	98,25	»
— 25	125,68	»
— 20	159,46	»
— 15	200,69	»
— 10	250,54	»

Températures du thermomètre à mercure.	Forces élastiques de la vapeur.	Log $\frac{F}{760}$
°	mm	
— 5	310,30	»
0	381,32	»
+ 5	465,03	»
10	562,94	»
15	676,57	»
20	807,50	0,0263288
25	957,29	0,1002320
30	1127,50	0,1713028
35	1319,66	0,2396491
40	1535,25	0,3053656
45	1775,69	0,3685545
50	2042,25	0,4292943
55	2336,17	0,4876901
60	2658,52	0,5438261
65	3010,24	0,5977881
70	3392,12	0,6496579
75	3804,79	0,6995173
80	4248,28	0,7474420
85	4720,11	0,7935066

Le second terme $c\beta^t$ n'a de valeur notable que pour les températures inférieures à 0 degré.

Les courbes graphiques de la planche V ont été construites d'après les éléments de cette table, et l'on peut reconnaître comment les croix marquées *u*, qui représentent les observations, se placent par rapport à cette courbe. De —30° à + 20 les croix coïncident presque exactement avec la courbe de la formule; l'accord est moins parfait dans les températures supérieures, mais les croix sont tantôt au-dessus, tantôt au-dessous, de la courbe des log $\frac{F}{760}$.

Chlorure de cyanogène $C^2Az\,Cl^2$.

Le chlorure de cyanogène qui a servi à ces expériences a été préparé par M. Cloez. Cet habile chimiste l'a obtenu par un procédé qui permet d'en produire facilement des quantités considérables et dans un grand état de pureté. On mêle, dans un ballon, un mélange de cyanure de mercure pulvérisé et d'hydrate de chlore cristallisé ; la réaction commence immédiatement et le chlorure de cyanogène gazeux se dégage si l'on chauffe le ballon. On fait passer le gaz par un tube rempli de chlorure de calcium qui absorbe l'eau, puis un matras entouré d'un mélange réfrigérant où il se condense à l'état liquide. Le matras est scellé à la lampe ; le chlorure de cyanogène liquide s'y conserve plusieurs mois sans se transformer en son isomère, le chlorure de cyanogène solide $(C^2Az)^3Cl^6$.

Le chlorure de cyanogène liquide est introduit dans le réservoir *ab* de l'appareil, planche IV, figure 8 ; on fait le vide par le tube latéral *gh* pour chasser complétement l'air, puis on verse du mercure par le tube manométrique *mn* jusqu'à ce que le niveau s'élève au-dessus de la soudure *g*. On tourne alors le robinet R, et on le met dans la position où il intercepte la communication des deux tubes manométriques. On chauffe le réservoir *ab* dans de l'eau à peine tiède. La force élastique de la vapeur de cyanogène force le mercure à s'élever dans le tube latéral *gh* ; on ferme le robinet *r* lorsque le mercure y est parvenu. L'appareil est maintenant disposé pour l'expérience, que l'on continue d'ailleurs comme il a été dit précédemment.

Voici les résultats que j'ai obtenus ainsi par la méthode statique :

Températures du thermomètre à mercure.	Forces élastiques de la vapeur.	Log $\frac{F}{760}$
°	mm	
— 32,69	58,62	»
— 30,65	66,16	»
— 24,70	101,71	»
— 17,89	162,96	»
— 11,41	250,67	»
— 6,06	330,08	»
0	449,48	»
+ 2,55	503,64	»
3,40	519,73	»
4,44	543,36	»
8,35	640,26	»
10,53	696,52	»
12,88	766,36	0,0036192
14,65	817,75	0,0318070
15,76	855,14	0,0516297
23,94	1161,97	0,1843815
25,88	1231,56	0,2096913
33,19	1596,04	0,3222303
42,75	2171,69	0,4559843
51,63	2856,88	0,5750784
60,17	3654,43	0,6820061
70,89	5000,28	0,8181564

J'ai trouvé que le chlorure de cyanogène se solidifie à — 7°,04 ; ainsi les forces élastiques de vapeur que j'ai trouvées pour les températures inférieures à — 7° se rapportent au chlorure solide.

J'ai représenté l'ensemble de toutes ces déterminations par une formule à deux exponentielles, et je me suis basé sur les données suivantes :

$T_0 = -30^\circ$	$F_0 = 68,30^{mm}$
$T_1 = -5$	$F_1 = 350,20$
$T_2 = +20$	$F_2 = 1001,87$
$T_3 = +45$	$F_3 = 2329,77$
$T_4 = +70$	$F_4 = 4873,19$

Les constantes que l'on en déduit pour la formule sont :

$$a = 6,7987932$$
$$b = -4,5779773 \qquad \text{Log } b = 0,6606737$$
$$c = -0,3863952 \qquad \text{Log } c = \bar{1},5870317$$
$$\text{Log } \alpha = \bar{1},9983200$$
$$\text{Log } \beta = \bar{1},9762571$$
$$t = T + 30$$

J'ai calculé, à l'aide de cette formule, la table suivante des forces élastiques de la vapeur du chlorure de cyanogène :

Températures du thermomètre à mercure.	Forces élastiques de la vapeur.	$\text{Log } \frac{F}{760}$
-30°	$68,30^{mm}$	»
-25	103,38	»
-20	148,21	»
-15	203,58	»
-10	270,51	»
-5	350,20	»
0	444,11	»
$+5$	553,99	»
10	681,92	»
15	830,30	0,0384202
20	1001,87	0,1200002
25	1199,76	0,1982800
30	1427,43	0,2737398
35	1688,74	0,3467481
40	1987,96	0,4175938
45	2329,77	0,4865002
50	2719,29	0,5536424
55	3162,11	0,6191629

Températures du thermomètre à mercure.	Forces élastiques de la vapeur.	$\log \frac{F}{760}$
60°	3664,24 mm	0,6831701
65	4232,24	0,7457571
70	4873,19	0,8069996
75	5594,58	0,8669537

La courbe des forces élastiques de la vapeur et celle des $\log \frac{F}{760}$, gravées sur la planche V, ont été construites d'après cette table, et l'on peut voir ainsi comment notre formule représente les observations qui sont indiquées sur la planche par les croix marquées *v*; ces croix se placent presque exactement sur la courbe de la formule depuis la température — 10° jusqu'à + 75°; mais on remarque d'assez grandes irrégularités aux températures très-basses, c'est-à-dire entre — 30° et — 10°. Le chlorure de cyanogène est solide dans cet intervalle, et les irrégularités que l'on remarque dans les observations peuvent tenir à ce que le corps solide cristallin, souvent non continu, met plus de temps à se mettre en équilibre de température, et qu'il est difficile, dans un mélange réfrigérant, de maintenir la température stationnaire suffisamment longtemps.

Éther méthyloxalique $C^2H^6O.\ C^2O^3$.

L'éther méthyloxalique, préparé en grande quantité, a été purifié par distillation, puis par cristallisation en décantant la partie restée liquide avant la cristallisation complète. La masse cristalline, réduite en poudre fine, a été comprimée, à

plusieurs reprises, entre des papiers joseph. Les expériences sur les forces élastiques ont été faites dans l'appareil à ébullition de la fig. 7, planche IV.

Les points sont marqués *q* sur la courbe de la planche V.

Température de la vapeur. (6, B).	Pression sous laquelle l'ébullition a lieu :	
°	mm	
109,41	117,26	
109,53	117,46	
125,98	222,67	
126,06	222,87	
136,45	320,11	
145,14	423,37	
155,70	591,36	
164,30	761,35	0,0007708
188,92	1589,81	0,3205289
192,37	1589,81	0,3205289
217,16	2958,68	0,5902873
228,95	3875,95	0,7075702
237,16	4849,72	0,8049013
164,48	763,48	0,0019841
242,86	4867,83	0,8065191
253,53	6203,14	0,9117952

L'ebullition de l'éther méthyloxalique se fait très-régulièrement sous des pressions plus faibles que celle de l'atmosphère; mais elle devient irrégulière sous des pressions plus élevées. Le niveau du mercure oscille continuellement dans le thermomètre, et ces oscillations atteignent quelquefois 3 ou 4° sous les hautes pressions. J'ai inscrit dans le tableau qui précède les températures moyennes de celles que marquait le thermomètre dans un certain intervalle de temps, l'ébullition étant maintenue sous la même pression. J'ai noté néanmoins quelques températures extrêmes, qui ont été observées

souvent à de longs intervalles de temps, quoique l'ébullition eût lieu sous des pressions très-peu différentes: on peut juger ainsi la grandeur des écarts. Par suite de l'irrégularité de l'ébullition de l'éther méthyloxalique sous hautes pressions, je n'ai pas jugé utile de calculer une formule d'interpolation; je me suis contenté de marquer sur la planche V les points observés et de les relier par une courbe graphique.

Essence de térébenthine $C^{20}H^{32}$.

On a choisi l'essence la plus pure que l'on ait rencontrée dans le commerce. On l'a soumise à plusieurs rectifications et l'on a rejeté le premier et le dernier quart de la distillation. Il est rare que l'essence de térébenthine se présente comme une substance homogène, même quand elle ne provient que d'une seule espèce de pin; on le reconnaît déjà aux différences de son pouvoir rotatoire sur la lumière polarisée. De plus, l'essence de térébenthine subit, facilement, des transformations isomériques au contact de certains corps. Enfin, ces modifications isomériques se font plus rapidement encore par la chaleur seule, et surtout quand on maintient l'essence en ébullition sous des pressions élevées. Dans une expérience où j'ai maintenu de l'essence de térébenthine en ébullition pendant plusieurs heures sous une pression de 7 ou 8 atmosphères, cette substance s'est transformée, presque complétement, en un liquide qui bouillait au-dessus de 230° sous la pression ordinaire de l'atmosphère. On doit donc s'attendre à ne pas trouver pour l'essence de térébenthine la grande concor-

dance des résultats que l'on observe sur les forces élastiques des liquides homogènes qui ne s'altèrent pas par la chaleur.

PREMIÈRE SÉRIE (octobre 1843).

Les points sont marqués 1 *r* sur la courbe de la planche V.

Ces expériences ont été faites par la méthode statique, dans l'appareil au ballon avec ampoule décrit t. XXI, page 489; ce procédé ne s'applique qu'à des températures inférieures à 100°.

	Températures.	Forces élastiques.
		mm
28 octobre...	0	2,07
	10,83	2,97
	17,87	4,01
	26,14	5,75
	33,46	8,11
	48,74	16,41
29 octobre...	18,19	3,99
	26,01	5,56
	34,37	8,30
	39,53	10,57
	46,02	14,42
	51,45	18,41
	58,58	25,34
	65,25	33,81
	75,63	51,69
	87,56	81,50
	82,58	67,62
	78,40	57,57
30 octobre...	15,66	3,63

Ces expériences ont été répétées, à dessein, pendant plusieurs jours, parce que l'on voulait reconnaître si l'es-

sence n'éprouve pas des modifications sensibles avec le temps, même lorsqu'on ne la porte pas à des températures supérieures à 100°.

DEUXIÈME SÉRIE (décembre 1843).

Les points sont marqués 2 *r* sur la courbe de la planche V.

Ces expériences ont été faites dans la petite chaudière à ébullition, t. XXI, planche II, fig. 1, sous des pressions plus faibles que celle de l'atmosphère. On a fait, à dessein, un grand nombre de déterminations sous des pressions très-peu différentes, mais à de longs intervalles de temps, pour constater si le liquide subissait des altérations. On n'a inscrit sur la courbe graphique que les moyennes des déterminations qui ont été obtenues dans des conditions peu différentes.

TEMPÉRATURE DE LA VAPEUR.		FORCES ÉLASTIQUES.	MOYENNE DES FORCES ÉLASTIQUES.
N° 7.	MOYENNE.		
81°,82		68mm,68	
82,17		69,59	
82,31		69,86	
82,39		70,17	
82,49		70,41	
82,69		70,96	
82,80		71,33	
82,89	82°,45	71,63	70mm,33
86,92		83,96	
87,01		84,40	
87,21		84,96	
87,28		85,42	
87,47		85,80	
87,59	87,24	86,34	85,14
N° 10.			
107°,40		173mm,65	
107,50		174,34	
107,58		174,93	
107,69	107°,54	175,59	174mm,63
115,24		225,93	
115,36		226,94	
115, 2	115,34	227,41	226,76
127,		332,33	
127,65		333,05	
127,74	127,66	334,01	333,13
135,63		421,09	
135,63		421,27	
135,68	135,66	421,57	421,31
146,62		573,71	
146,63	146,63	574,21	573,96
151,94		658,54	
151,94	151,94	658,70	658,62
157,73	157,73	761,27	761,27

TROISIÈME SÉRIE (décembre 1843).

Les points sont marqués 3 *r* sur la courbe de la planche V.

Cette série d'expériences a été faite comme la précédente

en déterminant les températures d'ébullition de l'essence sous des pressions plus faibles que celle de l'atmosphère.

TEMPÉRATURES				PRESSION sous laquelle l'ébullition a lieu.
DE LA VAPEUR.			DU LIQUIDE BOUILLANT.	
N° 8.		MOYENNE.		
69°,82	»	69°,82	»	41mm,03
77,36	»	77,36	»	56,10
77,52	»	77,52	»	56,44
93,78	»	93,78	»	107,15
101,48	»	101,48	»	142,08
108,51	»	108,51	»	178,84
108,72	»	108,72	»	180,57
N° 10.	N° 12.		N° 11.	
116°,16	116°,11	116°,13	116°,72	228mm,15
123,50	123,47	123,49	124,05	286,75
132,00	131,97	131,99	132,42	367,26
141,18	»	141,18	»	478,47
149,20	»	149,20	»	592,00
159,33	159,27	159,30	159,28	764,33
		24 octobre.		
134,43	134,50	134,47	135,	400,15
137,72	137,86	137,79	138,38	437,46
142,14	142,16	142,15	142,65	491,60
145,76	145,68	145,72	146,19	542,19
149,43	149,76	149,60	150,07	598,61
158,91	158,96	158,94	159,24	758,12
158,49	158,58	158,54	158,76	749,71

QUATRIÈME SÉRIE (10 novembre 1844).

Les points sont marqués 4 *r* sur la courbe de la planche V.

Ces expériences ont été faites dans le même appareil que

celles des séries 2 et 3, mais on a opéré sous des pressions plus grandes que celle de l'atmosphère.

TEMPÉRATURES				PRESSION sous laquelle l'ébullition a lieu.	$\text{Log} \frac{F}{760}$
DE LA VAPEUR.			DU LIQUIDE BOUILLANT.		
N° 10.	N° 12.	MOYENNE.	N. 11.		
158°,90	158°,66	158°,78	159°,30	750mm,77	− 0,0053067
167,19	167,06	167,13	167,43	914,99	+ 0,0806075
174,92	175,00	174,96	175,10	1093,60	0,1580149
181,26	181,18	181,22	181,39	1258,68	0,2191086
184,46	184,48	184,47	184,57	1348,75	0,2491340
191,09	190,91	191,00	191,29	1551,20	0,3098542
197,85	197,78	197,82	198,06	1782,69	0,3702647
203,21	203,10	203,16	203,27	1978,57	0,4155444
208,66	208,51	208,59	208,83	2194,42	0,4605022
215,87	215,88	215,88	216,05	2301,46 ?	0,4811974
222,14	222,07	222,10	222,41	2791,66	0,5650551
160,06	159,56	159,81	160,51	749,40	− 0,0060999

Bien que l'ébullition n'ait pas été poussée sous une pression supérieure à 4 atmosphères, l'essence avait subi une modification sensible dans sa constitution, car, après ces expériences, la température d'ébullition de l'essence sous la pression de 750mm, a été plus élevée de 1° que celle qui avait été observée sous la même pression au commencement.

Les expériences qui précèdent montrent que l'essence de térébenthine subit, très-facilement, des transformations isomériques par la chaleur seule, et qu'il n'est possible de déterminer, avec exactitude, la loi des forces élastiques de sa vapeur qu'entre des limites de température très-restreintes, celles entre lesquelles l'essence conserve sa constitution primitive. Le moyen le plus précis que nous connaissions jus-

qu'à présent pour reconnaître cette identité de constitution, est fondé sur la conservation du pouvoir rotatoire moléculaire. J'ai voulu déterminer, par expérience, les limites de pression entre lesquelles on peut faire bouillir, pendant longtemps, l'essence de térébenthine sans faire subir de variation à son pouvoir rotatoire; on en déduit nécessairement la température à laquelle l'essence de térébenthine commence à subir ses transformations moléculaires. C'est à ce point de vue qu'ont été faites les expériences suivantes.

L'essence de térébenthine provenait du *Pinus maritima;* une quantité considérable de cette substance, déjà nouvellement rectifiée, a été soumise à une nouvelle distillation; le premier quart a été mis de côté, et l'on a recueilli à part 30 kilogrammes environ qui étaient destinés à la suite de mes recherches. Un thermomètre plongé dans la vapeur n'a pas montré la moindre variation pendant cette partie de la distillation. La totalité de l'essence, rendue homogène par le mélange, a été distribuée dans dix flacons que l'on a bouchés hermétiquement. C'est cette provision d'essence qui a servi pour toutes les expériences qui sont décrites dans ce Mémoire et dans les suivants. On peut donc admettre que l'on a toujours opéré sur une essence primitivement identique; et je dois dire que, jusqu'ici, je n'ai pu reconnaître aucune variation spontanée du pouvoir rotatoire de l'essence conservée dans mes flacons, à l'abri du contact de l'air. L'essence, dans un tube de 200^{mm} et à la température de 20°, exerçait une rotation à gauche correspondant à une épaisseur de $3^{mm},05$ de quartz.

J'ai voulu reconnaître d'abord si l'essence de térébenthine

éprouvait une variation dans son pouvoir rotatoire par une ébullition longtemps prolongée sous la pression de l'atmosphère. L'essence a été placée dans la petite chaudière de l'appareil fig. 7, planche IV; le réservoir d'air communique librement avec l'atmosphère; le condenseur est maintenu dans de l'eau froide constamment renouvelée; enfin, l'ébullition de l'essence dans la cornue est produite par une lampe à gaz.

Le thermomètre plongé dans la vapeur marquait 158°,15 sous la pression de 755^{mm},20; au bout de douze heures d'ébullition continue, il indiquait 158°,27 sous la pression de 756^{mm},15.

L'essence, retirée de la cornue après refroidissement, a montré le même pouvoir rotatoire à gauche qu'avant son ébullition. Je crois pouvoir en conclure que cette essence ne subit pas de transformation moléculaire à la température de 158°, qui est celle de son ébullition sous la pression ordinaire de l'atmosphère.

La même essence a été replacée dans la petite chaudière, et l'on a déterminé, successivement, la température de son ébullition, d'abord sous des pressions plus faibles que celle de l'atmosphère, puis sous des pressions plus fortes.

Températures de la vapeur. N° (6, B).	Pressions sous lesquelles l'ébullition a lieu :
°	mm
157,32	742,61
85,38	78,77
101,79	141,69
112,92	211,81
124,14	293,30
134,58	399,03

Températures de la vapeur. N° (6, B).	Pressions sous lesquelles l'ébullition a lieu :	
147°,37	568mm,99	
157,40	742,46	Cette expérience prouve que le point d'ébullition sous la pression de l'atmosphère n'a pas changé par les ébullitions sous faibles pressions.
187,96	1493,36	L'ébullition sous cette pression a continué pendant 4 heures; on voit que la température a monté notablement, cela prouve que l'essence subit déjà des transformations moléculaires.
188,92	1490,00	
215,11	2665,44	L'ébullition sous une pression moyenne d'environ 2600mm a été maintenue pendant plusieurs heures, le thermomètre oscille continuellement, mais il monte constamment; la transformation moléculaire marche rapidement.
243,95	2578,98	

Je n'ai pas poussé les expériences plus loin, parce que l'essence avait subi évidemment une modification moléculaire profonde, que je voulais constater à l'aide de la lumière polarisée. L'essence retirée de l'appareil était trop colorée pour qu'on puisse la soumettre à l'appareil de rotation ; il a été nécessaire de la distiller. La première moitié a distillé vivement comme le ferait l'essence de térébenthine primitive; elle formait un liquide très-fluide, incolore, mais qui n'avait pas de rotation sensible. La distillation s'est alors arrêtée presque complétement; elle a repris plus tard, et il a passé un liquide huileux, incolore, doué d'un pouvoir rotatoire *à droite* très-notable, car, dans un tube de $0^{m},200$, la rotation correspondait à une épaisseur de $0^{mm},26$ de quartz. La troisième partie a distillé très-difficilement, en laissant un résidu visqueux dans la cornue; elle formait un liquide coloré en jaune brun qui, dans le tube de l'appareil à rotation, ne laissait passer que les rayons rouges; il était donc difficile de reconnaître si elle possédait encore un pouvoir rotatoire.

Une seconde série d'expériences a été faite sur de l'essence de térébenthine primitive, en vue de reconnaître si la transformation est plus rapide sous de plus hautes pressions. Après avoir déterminé la température d'ébullition sous la

pression de l'atmosphère, on a monté la pression dans l'appareil à six atmosphères, et l'on a maintenu l'ébullition de l'essence sous cette pression pendant deux heures. Voici les indications obtenues :

Température sous la pression de l'atmosphère	157°,49	Pression.	744,34
à 4h 30′	252°,70	d°	4530,80
à 6h 30′	299°,50	d°	4480,00

l'ébullition était très-irrégulière, le thermomètre oscillait continuellement.

Le liquide retiré de la cornue a été filtré sur du papier, mais il était trop coloré pour qu'on pût déterminer son pouvoir rotatoire. On l'a distillé dans une cornue, en fractionnant les produits. Le premier produit, formant environ la moitié du liquide primitif, était limpide et incolore ; il n'exerçait aucun pouvoir rotatoire.

Le second produit, également abondant, était plus visqueux, et d'un jaune clair ; il exerçait une rotation *à droite*, qui, pour une longueur de 200^{mm}, correspondait à $0^{mm},12$ de quartz ;

Le troisième produit, d'un jaune plus intense, avait, dans le tube de 200^{mm}, une rotation *à droite* correspondant à $0^{mm},16$ de quartz ;

Le quatrième produit, peu abondant, était très-visqueux, d'un jaune foncé ; sa rotation *à droite* dans le tube de 200^{mm} correspondait à $0^{mm},12$ de quartz.

Une troisième série d'expériences a été faite sur une nouvelle portion de l'essence primitive; on l'a maintenue en ébullition, pendant longtemps, sous une pression de deux atmosphères seulement.

La température de la vapeur, lorsque le liquide bouillait sous la pression de l'atmosphère, était

157°,60 Pression = 744^{mm},75.

On porte la pression dans l'appareil à 1^{m},728, et l'on maintient l'ébullition continue pendant dix heures.

La première observation a donné :	194°,60	Pression.	1727^{mm},40
1 heure après le commencement	196,35		1725,06
1 1/2 » »	196,70		1723,45
5 » »	202,20		1699,70
8 » »	209,30		1669,70
9 » »	211,70		1660,3

On arrête alors l'expérience. Le liquide étant refroidi dans la cornue, on fait écouler l'air du réservoir et l'on fait bouillir le liquide sous la pression de l'atmosphère. On trouve ainsi

174°,52 sous une pression de 754^{mm},11.

Le liquide avait donc subi une modification profonde en bouillant sous une pression qui dépassait à peine deux atmosphères, car, d'un côté, on voit sa température d'ébullition s'élever continuellement, bien que la pression aille toujours en diminuant, et, de l'autre, en le faisant bouillir sous la pression de l'atmosphère, il indique une température plus élevée de 17° que l'essence primitive.

Le liquide sorti de l'appareil a été soumis à une distillation fractionnée; il a donné

Un premier produit, formant la moitié de la masse totale, incolore, très-fluide, exerçant dans un tube de 200^{mm} une rotation à gauche correspondant à 1^{mm},96 de quartz;

Un second produit, formant le $\frac{1}{4}$ de la masse, également

incolore et fluide, doué d'une rotation à gauche correspondant à $1^{mm},66$ de quartz ;

Un troisième produit, $\frac{1}{12}$ environ de la masse, incolore et fluide, ayant une rotation à gauche correspondant à $0^{mm},83$ de quartz ;

Un quatrième, en quantité presque égale au précédent, jaunâtre, ayant une rotation *à droite* correspondant à $0^{mm},35$ de quartz ;

Enfin un dernier produit, d'un jaune plus prononcé, mais ayant une rotation à droite presque égale à celle du précédent.

Ainsi, une ébullition, longtemps prolongée, de l'essence sous une pression de deux atmosphères suffit pour modifier moléculairement une portion notable de cette essence. La plus grande partie de l'essence séparée par simple distillation conserve néanmoins la rotation à gauche, comme l'essence primitive; mais son pouvoir rotatoire est plus faible, et il diminue encore pour les parties qui distillent plus tard. Cela tient, probablement, à ce qu'une partie de l'essence s'est transformée en essence inactive, et que cette essence se sépare difficilement, par distillation, de l'essence lévogyre, dont le point d'ébullition n'est pas beaucoup plus bas. Les portions qui distillent les dernières montrent une rotation à droite très-prononcée.

Enfin, dans une quatrième expérience, on a maintenu de l'essence de térébenthine primitive en ébullition, pendant dix-huit heures, sous une pression de $1\frac{1}{2}$ atmos., et l'on a obtenu les résultats suivants :

La température d'ébullition de l'essence primitive était de

$159°,41$ sous la pression de $758^{mm},10$.

Après une ébullition, prolongée pendant dix-huit heures sous la pression de $1^{m},150$, on a fait bouillir de nouveau sous la pression de l'atmosphère ; on a trouvé ainsi

160°,90 sous la pression de 757,90.

Le point d'ébullition ne s'était donc élevé que de 1°,5. Le liquide a été distillé, et séparé en trois produits :

Le premier, très-fluide et incolore, exerçait une rotation à gauche correspondant à une épaisseur de quartz de

		mm
		2,98
Le second,	d°	2,91
Le troisième, en proportion très-faible,		2,60

Ainsi, par cette ébullition très-prolongée, sous une pression de 1 $\frac{1}{2}$ atmosphère, l'essence de térébenthine n'avait subi qu'une très-faible diminution dans son pouvoir rotatoire à gauche. Le pouvoir rotatoire de l'essence primitive, dans un tube de $0^{m},200$, correspondait, en effet, à une épaisseur de $3^{mm},05$ de quartz, et l'on n'a pas réussi à séparer de l'essence modifiée ni une essence inactive, ni une essence tournant à droite, comme on a pu le faire pour le liquide qui avait bouilli longtemps sous de plus grandes pressions.

En résumé, ces expériences montrent que l'essence de térébenthine conserve sa constitution moléculaire primitive sous des ébullitions longtemps prolongées, pourvu que la pression n'atteigne pas 1 $\frac{1}{2}$ atmosphère ; en d'autres termes, pourvu qu'elle ne soit pas soumise à une température supérieure à 180°. Au delà, elle se transforme en des produits isomères, dont le premier, complétement inactif sur la lumière polarisée, bout à une température peu supérieure à celle de l'essence primitive, et les suivants, d'un jaune

plus ou moins prononcé, exercent la *rotation vers la droite* et bouillent à des températures beaucoup plus élevées. Ces dernières modifications n'existaient certainement pas dans l'essence primitive; on doit donc en conclure que la chaleur, agissant sur l'essence de térébenthine dans les conditions qui se réalisent dans mes expériences, produit des modifications moléculaires successives. Le pouvoir rotatoire à gauche de l'essence primitive diminue, peut-être, graduellement, mais il est certain qu'il disparaît complétement au bout d'un certain temps; l'essence modifiée est alors complétement inactive sur la lumière polarisée. Lorsque cette essence inactive, que je n'ai pas réussi à séparer, par distillation, en une essence tournant à gauche et en une essence tournant à droite, est soumise, pendant quelque temps, à une ébullition sous une pression suffisante, elle se transforme en une modification jaune, qui tourne le plan de polarisation vers la droite.

L'essence de térébenthine subissant une transformation moléculaire rapide quand on la fait bouillir sous des pressions qui dépassent $1\frac{1}{2}$ atmosphère, je n'ai pas jugé utile de calculer une formule qui représente les forces élastiques de sa vapeur au delà de la pression ordinaire de l'atmosphère. Pour calculer les constantes de cette formule, il fallait avoir recours aux observations sous hautes pressions, dont l'exactitude est nécessairement douteuse.

J'ai calculé la formule

$$\mathrm{Log}\,F = a + b\alpha^t + c\beta^t$$

d'après les données suivantes :

$$
\begin{array}{llll}
T_0 = 0^\circ & & F_0 = 2{,}07^{mm} \\
T_1 = 40 & & F_1 = 10{,}80 \\
T_2 = 80 & & F_2 = 61{,}30 \\
T_3 = 120 & & F_3 = 257{,}20 \\
T_4 = 160 & & F_4 = 775{,}00
\end{array}
$$

desquelles on déduit :

$$
\begin{array}{ll}
a = 4{,}2647889 & \\
b = -4{,}67749 & \text{Log } b = 0{,}6700127 \\
c = 0{,}7286714 & \text{Log } c = \bar{1}{,}8625317 \\
\end{array}
$$

$$\text{Log } \alpha = \bar{1}{,}9966890$$

$$\text{Log } \beta = \bar{1}{,}9868328$$

$$t = T$$

A l'aide de cette formule, j'ai calculé la table suivante :

Températures du thermomètre à mercure.	Forces élastiques de la vapeur.
0°	2,07 mm
10	2,94
20	4,45
30	6,87
40	10,80
50	16,98
60	26,46
70	40,64
80	61,30
90	90,61
100	131,11
110	185,62
120	257,21
130	348,98
140	464,02
150	605,20
155	686,37
160	775,09
165	871,27
170	975,42

T	F
°	mm
175	1090,11
180	1207,92
185	1336,45
190	1473,24
195	1618,26
200	1771,47

La formule n'est applicable, avec quelque certitude, que jusqu'à la température de 160°, qui est la plus élevée de celles qui ont été employées au calcul des constantes. Néanmoins, j'ai calculé la table précédente jusqu'à 200°, afin que l'on puisse comparer les valeurs qui ont été trouvées par les observations aux hautes températures avec celles que l'on déduit de la formule étendue au delà de ses limites.

Essence de citron $C^{20}H^{32}$.

L'essence de citron que j'ai employée pour ces expériences a servi, anciennement, à M. Biot dans ses recherches sur le pouvoir rotatoire des liquides. Dans un tube de $0^{m},200$, elle donnait une rotation à droite correspondant à une épaisseur de $3^{mm},1$ de quartz. On l'a purifiée par une nouvelle distillation.

Les points sont marqués *t* sur la courbe de la planche V.

Température dans la vapeur. N° (C, B).	Pression sous laquelle l'ébullition a lieu.	Log F — Log 760
°		
98,99	69,80	»
115,40	129,39	»
115,10	129,09	»
124,85	178,31	»
125,03	179,01	»
137,00	263,42	»

Température dans la vapeur. N° (C, B).	Pression sous laquelle l'ébullition a lieu :	Log F — log 760.
147°,35	357mm,04	»
155,52	449,23	»
165,08	576,50	»
174,25	748,67	»
174,16	749,69	— 0,005939
201,60	1439,68	0,2774584
223,30	2328,04	0,4862813
236,65	3213,49	0,6261647
239,70	4374,42	0,7601049

L'ébullition a été régulière jusqu'à la pression de l'atmosphère, le thermomètre restant parfaitement stationnaire; mais, au-dessus, le thermomètre n'a plus donné d'indication régulière; la colonne mercurielle oscillait continuellement dans une étendue qui comprenait quelquefois plusieurs degrés. J'ai pensé que l'essence de citron avait subi des modifications analogues à celles que nous avons signalées pour l'essence de térébenthine. Le lendemain, j'ai repris la température de l'ébullition sous la pression de l'atmosphère; je l'ai trouvée de

173°,63 sous la pression de 748mm,95;

cette température diffère peu de celle qu'on avait trouvée au commencement.

Le liquide retiré de l'appareil, puis distillé dans une cornue, était jaunâtre; il avait conservé une odeur de citron, moins franche cependant que celle de l'essence primitive. Il présentait la diffusion épipolique au plus haut degré; je n'ai vu cette propriété aussi marquée sur aucun autre liquide. Il était dépourvu de tout pouvoir rotatoire.

Ainsi l'ébullition de l'essence de citron sous des pressions

qui ne dépassent pas cinq atmosphères lui fait subir des modifications isomériques qui sont suffisantes pour faire disparaître son pouvoir rotatoire; mais la transformation est moins considérable que pour l'essence de térébenthine, puisque la température d'ébullition sous la pression de l'atmosphère en est à peine affectée. Il serait intéressant de rechercher si les propriétés chimiques de l'essence en sont modifiées (1).

DEUXIÈME CLASSE.

Substances bouillant à haute température.

Le nombre des substances qui bouillent, sans altération, à haute température, et dont il est possible de déterminer avec précision les températures d'ébullition sous différentes pres-

(1) L'appareil (planche IV, fig. 5 et 7) que j'emploie pour déterminer les températures d'ébullition des liquides sous diverses pressions s'appliquerait, tout particulièrement, aux recherches qui ont pour but de trouver les modifications que le pouvoir rotatoire moléculaire des corps subit par des variations de température, ainsi que je viens de le montrer pour les essences de térébenthine et de citron. Je suis persuadé que des tentatives dans cette direction donneraient des résultats d'un grand intérêt. Cet appareil permet, en effet, de porter les corps à des températures plus ou moins élevées, et de les maintenir, souvent, à une température absolument constante aussi longtemps qu'on le veut, pendant plusieurs jours, ou plusieurs semaines, sans que l'opérateur soit obligé de s'en occuper.

Lorsque la substance n'attaque pas le cuivre, on la verse immédiatement dans la chaudière, on la porte à l'ébullition par une lampe à gaz, et l'on comprime de l'air dans le réservoir W jusqu'à ce que le thermomètre du liquide bouillant indique la température à laquelle on veut opérer. La pression restant constante dans le réservoir à air, l'ébullition dans la chaudière continue indéfiniment, et sous la même pression, par la lampe à gaz, sans que l'opérateur ait besoin de s'en occuper. On peut ainsi étudier, facilement, les variations du pouvoir rotatoire

sions, est très-limité. Parmi les corps simples, je n'ai trouvé que le mercure et le soufre sur lesquels j'aie pu tenter l'expérience, et les opérations ne sont pas sans danger. Les composés minéraux, volatils à hautes températures, doivent presque tous être rejetés, parce qu'ils attaquent les vases dans lesquels on les renferme. La chimie organique ne présente que très-peu de substances, bouillant à hautes températures, sur lesquelles on puisse opérer avec confiance. Presque toutes s'altèrent quand on les fait bouillir sous des pressions supérieures à celle de l'atmosphère. De plus, on ne doit opérer que sur des substances bien définies, et qui puissent être obtenues dans un état de pureté parfaite.

---

que les diverses espèces de sucres, les acides organiques, comme les acides tartriques, les alcalis organiques ou leurs sels, peuvent subir, même dans leurs dissolutions aqueuses, par le maintien longtemps prolongé d'une même température.

Si la dissolution attaque le métal de la cornue, on introduit de l'eau pure dans la cornue, et on place le liquide dans un tube de verre, dont l'extrémité effilée est ouverte ou fermée suivant les circonstances. Ce tube est disposé dans la chaudière, et on l'y maintient aussi longtemps qu'on le veut à la température d'ébullition de l'eau sous la pression constante que l'on a établie dans le réservoir. On peut d'ailleurs remplacer les dissolutions aqueuses par des dissolutions dans l'alcool, dans l'éther, dans le sulfure de carbone ou dans les essences.

Le même appareil peut servir pour opérer les réactions chimiques des corps les uns sur les autres, à des températures qui dépassent celles de leurs ébullitions respectives, ou celle de l'ébullition de leur dissolvant. On effectuerait facilement ainsi les combinaisons et les réactions que l'on n'a réalisées jusqu'ici que dans des tubes de verre scellés à la lampe, et que l'on chauffait dans des bains d'huile. Dans ce dernier cas, on maintient difficilement des températures stationnaires, et la présence continuelle de l'opérateur est indispensable. Avec l'appareil que je propose, en y introduisant de l'eau, ou une substance moins volatile, mais inaltérable par la chaleur, on fait ces expériences sans danger et sans embarras; les conditions dans lesquelles les réactions s'opèrent sont nettement définies, et peuvent être maintenues constantes aussi longtemps que l'on veut.

Mercure.

Il est important de connaître les forces élastiques que la vapeur mercurielle présente aux diverses températures, car ce métal intervient fréquemment dans nos expériences de physique. De plus, on l'obtient facilement à l'état de pureté, et la chaleur ne lui fait subir ni altération ni modification moléculaire permanente. J'ai décrit, dans la première partie de ces Mémoires (t. XXI, p. 502), des expériences que j'ai faites pour déterminer les tensions de la vapeur mercurielle aux températures peu élevées, afin de connaître les corrections qu'il faut faire subir, de ce fait, aux observations du baromètre ou à celle des manomètres que j'employais aux déterminations des forces élastiques de la vapeur aqueuse. J'ai admis, dans ces recherches, que la tension de la vapeur mercurielle était nulle à la température de la glace fondante. Cette hypothèse n'est pas absolument exacte; le mercure se vaporise encore sensiblement à cette température, car une plaque de daguerréotype, impressionnée dans la chambre noire, laisse apparaître son image lorsqu'on l'expose pendant longtemps dans la boîte à mercure, même quand la température est inférieure à 0°. Mais la force élastique de la vapeur mercurielle est si faible à 0° qu'elle est difficilement appréciable par nos moyens d'observation.

Dans la première série des expériences que je viens de citer, le ballon renfermait de l'air qui exerçait à 0° une force élastique de $4^{mm},22$; on a trouvé pour les forces élastiques de la vapeur de mercure :

°	mm	
0	0,000	force élastique supposée insensible.
23,57	0,068	
38,01	0,098	
100,60	0,555	

Dans une seconde série d'expériences, on a chassé l'air du ballon aussi complétement que possible. A cet effet, on chauffait le ballon contenant le mercure, et on y faisait le vide pour expulser l'air par la vapeur mercurielle. Il ne restait plus alors dans le ballon à 0° qu'une force élastique de $0^{mm},10$; elle était produite par la petite quantité d'air qui restait encore dans le ballon, et par la tension de la vapeur mercurielle à 0°, si celle-ci n'est pas absolument négligeable. On a trouvé alors pour les forces élastiques de la vapeur de mercure aux autres températures :

°	mm
0	0,000
25,39	0,034
49,15	0,087
72,74	0,183
100,11	0,407

Le même ballon ayant été plongé, ensuite, dans un bain d'huile dont on a élevé successivement la température, on a obtenu les valeurs suivantes :

°	mm
100,6	0,56
146,3	3,46
177,9	10,72
200,5	22,01

Je n'ai pas jugé utile de pousser les expériences plus loin, parce que la distillation du mercure devient très-sensible au-dessus de 200°. Des bulles de mercure se forment dans le tube capillaire qui joint le ballon à l'appareil manométrique, et peuvent occasionner des erreurs dans les mesures.

J'ai donné, en outre (t. XXI, page 250), des déterminations de la température d'ébullition du mercure sous la pression ordinaire de l'atmosphère. Les températures sont prises sur

le thermomètre à air. Ces recherches avaient principalement pour objet de comparer les indications du thermomètre à air avec celles des thermomètres à mercure dans les hautes températures. On a trouvé ainsi :

	Pressions.	Températures du thermomètre à air.
	mm	o
	770,27	358,46
	766,76	357,48
	766,11	359,27
	763,65	358,68
Moyennes :	766,70	358,47

Les déterminations que je viens d'énumérer ne suffisent pas pour tracer la courbe des forces élastiques de la vapeur mercurielle. On ne pouvait pas espérer obtenir les éléments nécessaires par la méthode statique ; c'est-à-dire en mesurant directement les tensions de la vapeur mercurielle aux diverses températures, parce que cette méthode n'est applicable qu'aux températures où ces tensions sont très-faibles. Il fallait avoir recours à la méthode par ébullition, c'est-à-dire déterminer les températures du mercure bouillant sous les diverses pressions. J'ai rencontré dans ces recherches des difficultés inattendues ; j'ai dû plusieurs fois changer les appareils, et modifier la manière d'opérer. Je décrirai immédiatement le procédé auquel je me suis arrêté ; j'indiquerai ensuite, très-succinctement, mes premières tentatives infructueuses et les obstacles que j'ai rencontrés.

L'appareil (1) se compose d'une cornue en fonte ACB (plan-

(1) Les pièces en fonte et en fer forgé qui composent cet appareil ont été exécutées dans les ateliers du musée d'artillerie, sous la direction de M. le colonel Treuil.

che IV, fig. 9), renforcée par des anneaux en forte tôle *mn*, *m'n'*. Le couvercle en fonte CB est fixé sur la cornue par des boulons à vis, avec interposition d'un joint composé de plusieurs anneaux concentriques en cuivre rouge et de mastic gras au minium. Sur la tubulure EF du couvercle s'ajuste à boulons, et avec un joint semblable au précédent, un tube de fer courbé FG, ayant 28^{mm} de diamètre intérieur, et dont l'autre extrémité est fixée, à l'aide du joint G, sur un récipient en fonte HI, placé dans une cuve en tôle VW. Ce récipient est muni d'un robinet en fer K; il porte, à sa partie supérieure, un tube de fer HL qui communique lui-même par un tube de plomb avec un grand réservoir à air, dans lequel on peut modifier la pression à volonté. Le tube de fer HL est enveloppé d'un manchon en laiton MN, dans lequel le tube *ut* verse continuellement de l'eau pour renouveler celle qui remplit la cuve VW.

Sur le couvercle en fonte BC de la cornue on a fixé, à pas de vis et avec brasure en cuivre, un tube en fer forgé ED, fermé en bas et ayant 42^{mm} de diamètre intérieur. Le réservoir *ab* du thermomètre à air est placé dans ce tube de fer où il s'ajuste presque exactement; il se termine par un tube capillaire *bcd* en verre, à l'aide duquel il communique avec le manomètre *fghi* (fig. 9 *bis*) qui complète le thermomètre à air. Une jonction solide du tube capillaire avec le manomètre présentait des difficultés, car le mercure, en bouillant sous hautes pressions donne des soubresauts et produit des ébranlements si violents que les tubes de verre courbés et le mastic qui les réunit seraient infailliblement brisés. J'ai paré à ce danger en établissant la jonction par un tube capillaire en platine, étiré en fil, et courbé comme le montre la fig. 9, afin de lui don-

ner beaucoup de flexibilité. Ce fil n'a que $\frac{1}{2}$ millimètre de diamètre intérieur; il s'engage dans les tubes capillaires en verre, où on le maintient hermétiquement avec du mastic. La partie du tube de fer DE qui dépasse le réservoir du thermomètre à air est remplie d'amiante, pour empêcher les pertes de chaleur par rayonnement.

L'anneau en tôle *mn* qui enveloppe la cornue ACB porte une bague saillante qui sert à maintenir la cornue d'une manière invariable dans le fourneau XY; enfin le cylindre de tôle *lmnq* enveloppe la cornue, et active le tirage du foyer.

Le thermomètre à air ne devant servir que pour des températures très-élevées, on ne l'a pas rempli de gaz faisant équilibre, à froid, à la pression de l'atmosphère; la force élastique serait devenue considérable à haute température, et aurait pu faire éclater le réservoir. On y a introduit de l'air sec dilaté, qui ne faisait équilibre à la pression de l'atmosphère que vers la température du mercure bouillant. Les éléments du thermomètre à air sont déterminés de la manière suivante : on amène le niveau du mercure à un repère α tracé sur le tube *fg*, et l'on dispose dans le tube en fer DE, au milieu de l'amiante remplissant la partie supérieure, un thermomètre à mercure qui se met en équilibre de température avec le réservoir du thermomètre à air. On observe simultanément :

La température t du thermomètre à mercure placé dans le tube DE,

La température t' marquée par le thermomètre T placé à côté du manomètre,

La hauteur H du baromètre,

La différence h de niveau du mercure dans les deux branches fg et hi du manomètre. Soient

V le volume à 0° du réservoir du thermomètre à air, y compris la portion de tige depuis le réservoir jusqu'en γ,

v le petit espace occupé par l'air depuis le niveau α du tube fg jusqu'en γ du tube capillaire,

k le coefficient de dilatation cubique du verre de 0° à $t°$; $k = 0{,}0000263$.

δ le poids du centimètre cube d'air à 0° et sous la pression de 760mm.

Le poids de l'air contenu dans le thermomètre à air sera exprimé par

$$\left[V\frac{1+kt}{1+\alpha t} + v\frac{1}{1+\alpha t'}\right]\delta\frac{H-h}{760}.$$

Lorsque, par l'ébullition du mercure dans la cornue, le thermomètre à air est porté à une température inconnue x, on mesure :

La hauteur H' du baromètre,

La température t'' du thermomètre du manomètre ,

La différence h', de niveau du mercure dans les deux branches du manomètre, le mercure affleurant toujours au repère α.

Soit k' le coefficient de dilatation cubique du verre de 0° à x, on a pour le verre français (t. XXI, page 234)

$$k' = bx + cx^2,$$
$$\text{Log } b = \bar{5},4171928,$$
$$\text{Log } c = \bar{8},1691500.$$

Le poids de l'air contenu dans le thermomètre peut être exprimé par

$$\left[V\frac{1+k'x}{1+\alpha x}+v\frac{1}{1+\alpha t''}\right]\delta\frac{H'+h'}{760}.$$

Par suite, on a l'égalité

$$\left[V\frac{1+kt}{1+\alpha t}+v\frac{1}{1+\alpha t'}\right]\delta\frac{H-h}{760}=\left[V\frac{1+k'x}{1+\alpha x}+v\frac{1}{1+\alpha t''}\right]\delta\frac{H'+h'}{760}$$

ou $$\frac{1+k'x}{1+\alpha x}=\frac{H-h}{H'+h'}\left[\frac{1+kt}{1+\alpha t}+\frac{v}{V}\frac{1}{1+\alpha t'}\right]-\frac{v}{V}\frac{1}{1+\alpha t''};$$

d'où l'on tire la température cherchée x. Mais il faut connaître $\frac{v}{V}$; cette quantité se détermine facilement sur l'appareil même, sans avoir besoin de le démonter. On détermine le poids du mercure qui remplit le volume v jusqu'au repère α, puis celui du mercure qui occupe le volume v'' lorsque le niveau du mercure descend de α à un second repère β tracé sur le tube fg. La disposition du robinet r rend ces déterminations très-faciles. On mesure ensuite les forces élastiques h'' et h''' que présente l'air du manomètre lorsque, à la même température, le mercure affleure, successivement, aux repères α et β, et que l'air occupe les capacités $V+v$ et $V+v+v''$; on a alors

$$\frac{V+v}{V+v+v''}=\frac{h'''}{h''},\quad \text{d'où } V+v=\frac{v''h'''}{h''-h'''};$$

pour notre thermomètre on trouve

$$\frac{v}{V}=0,011937.$$

A l'aide de ces élements, on calcule les températures du thermomètre à air quand on fait bouillir, successivement, le mercure sous les différentes pressions que l'on donne à l'at-

mosphère artificielle, et qui sont mesurées directement sur un manomètre à air libre.

A la fin de ces expériences, on a voulu s'assurer si le thermomètre à air n'avait pas subi d'altération ; à cet effet :

1° On a fait une nouvelle détermination de $\frac{v}{V}$; en opérant comme il a été dit ci-dessus. On a trouvé $\frac{v}{V}=0{,}011967$, valeur presque identique avec celle qui avait été obtenue précédemment;

2° L'appareil étant resté quarante-huit heures à la température ambiante, on a fait une nouvelle détermination de la force élastique de l'air. Le rapport du poids de l'air, calculé d'après les éléments de cette expérience, au poids trouvé par l'expérience préliminaire, était 1,00012. On peut en conclure que le thermomètre à air n'avait pas subi d'altération :

3° Enfin, pour s'assurer de l'exactitude des températures du thermomètre à air calculées d'après les éléments précédemment indiqués, j'ai déterminé, directement, sur ce thermomètre la température d'ébullition de l'eau sous la pression de l'atmosphère. La cornue en fonte ABC ayant été vidée de mercure par distillation, j'y ai versé de l'eau que j'ai portée à l'ébullition, en laissant une communication libre avec l'atmosphère. La température dans la vapeur, déduite des observations du thermomètre à air, a été de 99°,74. Le baromètre marquait 750^{mm},81 ; la température d'ébullition de l'eau qui correspond à cette pression est 99°,70 ; les éléments admis pour le thermomètre à air étaient donc parfaitement exacts.

On n'obtient des températures stationnaires sur le thermomètre à air pendant l'ébullition du mercure, que quand le

mercure remplit presque entièrement la cornue, ou du moins lorsque le niveau du mercure dépasse le sommet du réservoir du thermomètre à air. Lorsque le mercure est en petite quantité dans la cornue, le thermomètre à air n'indique jamais une température stationnaire; il monte à mesure que le mercure distille, et il indique vers la fin une température supérieure de 20°, 40 et 50° à celle du liquide bouillant. Cette anomalie m'a embarrassé longtemps; elle provient de ce que le mercure a une grande cohésion moléculaire, laquelle occasionne les violents soubresauts que j'ai signalés pour le métal bouillant sous haute pression. La vapeur mercurielle qui se dégage incessamment sépare le métal liquide des parois en fonte de la cornue, et celles-ci acquièrent, sous le feu vif qui est nécessaire pour maintenir l'ébullition, une température très-supérieure à celle du liquide bouillant. Les parois épaisses en fonte transmettent cette surélévation de température jusqu'aux parties supérieures de la cornue; la vapeur mercurielle, douée d'une faible capacité calorifique, se suréchauffe, et le thermomètre à air indique alors une température supérieure à celle qui correspond réellement à l'ébullition du mercure sous la pression qui règne dans l'appareil.

J'ai reconnu nettement cette cause d'erreur en faisant bouillir longtemps le mercure sous la pression de l'atmosphère. La cornue ayant été remplie complétement de mercure à l'aide du tube en fer *opv* qui est muni d'un robinet *s* et d'un entonnoir *v*; on a fait bouillir le mercure pour en distiller la totalité. Dès le commencement de la distillation le thermomètre à air a pris une température fixe, qui s'est maintenue jusqu'à ce que plus de la moitié du métal eût dis-

tillé. Le thermomètre commença alors à monter, d'abord faiblement, puis beaucoup plus vite. La surélévation de température était plus grande quand on activait le feu. Les raisons que j'ai développées plus haut expliquent suffisamment ces diverses circonstances.

Pour rendre l'ébullition du mercure plus régulière, et pour éviter les soubresauts violents, j'avais placé dans la cornue en fonte une forte spirale de fer, munie d'un grand nombre de pointes; elle s'engageait entre le fond de la cornue et l'extrémité inférieure du tube en fer DE. Les soubresauts ont, en effet, diminué de violence, mais les mêmes variations de température se sont présentées à mesure que le niveau du mercure baissait dans la cornue.

Dans toutes les expériences dont je vais transcrire les résultats, la cornue était munie de la spirale en fer. On remplissait la cornue, chaque fois, de mercure jusqu'au $\frac{2}{3}$ de sa hauteur, ce qui exigeait environ 50 kilogrammes de ce métal. La pression convenable ayant été mise dans le réservoir à air, on portait le mercure à l'ébullition. On observait le thermomètre à air aussitôt qu'il avait pris l'état stationnaire, et l'on répétait ces observations jusqu'au moment où il commençait à monter. La plus grande partie du mercure avait alors distillé; on laissait tomber le feu, on ouvrait le robinet *k* du récipient pour faire écouler le mercure distillé, et on le reversait dans la cornue, par l'entonnoir *v*, pour recommencer une nouvelle expérience.

Il est important de remarquer que, dans cette manière d'opérer, on a pris constamment la température dans le liquide bouillant, et non dans la vapeur.

Les points sont marqués *m* sur les courbes de la planche V.

Températures du thermomètre à air.	Pressions sous lesquelles l'ébullition a lieu.	$\text{Log}\ \frac{F}{760}$	
°	mm		
251,08	74,10		On entend un bruissement dans la cornue, mais pas de soubresauts.
252,60	78,10		
255,45	85,10		
297,21	238,38		
314,06	345,80		
331,60	486,31		
344,89	624,90		Les soubresauts commencent, mais ils sont d'abord intermittents.
354,83	761,87	0,0010673	
354,60	758,20		
412,96	1529,61	0,8037672	
428,35	2686,21	0,5483263	Soubresauts très-violents, continus, semblables à un roulement de coups de marteau sur une enclume.
444,06	3180,60	0,6216955	
475,73	4613,83	0,7832569	
511,67	7316,68	0,9835005	
508,53	6990,08	0,9636686	
499,88	5966,18	0,8948827	
356,69	754,43	— 0,0031947	

Les pressions n'ont pas été poussées au delà de 10 atmosphères. Je me proposais d'aller plus loin, mais les joints de l'appareil avaient été tellement altérés par la vapeur mercurielle que, sous une pression de 12 atmosphères, des fentes nombreuses se sont déclarées ; la vapeur de mercure s'en échappait en telle abondance qu'on ne pouvait plus approcher de l'appareil.

J'ai déjà fait remarquer que mes expériences sur l'ébullition du mercure sous diverses pressions n'ont pas été faites dans des conditions semblables à celles où les autres liquides ont été placés. Pour ceux-ci, je me suis attaché à déterminer la température de la vapeur fournie par le liquide bouillant,

tandis que pour le mercure, par les raisons que j'ai précédemment indiquées, le thermomètre à air plonge dans le métal bouillant. A l'origine de ces recherches, je me proposais d'opérer sur le mercure comme sur les autres liquides, et les appareils avaient été disposés en conséquence; mais j'ai été arrêté par des difficultés, dont je n'ai pas saisi d'abord la véritable cause. Je vais indiquer brièvement la disposition des premiers appareils que j'avais imaginés. Cette description peut être utile aux expérimentateurs qui voudront s'occuper de recherches analogues.

La figure 10 représente la première disposition; elle est analogue à celle que j'ai suivie pour les autres liquides. On employait la même cornue en fonte que dans l'appareil définitif, mais la tubulure F du couvercle CB se terminait par un canon de fusil courbé FG qui s'attachait, avec bride et boulons, au réservoir en fonte supérieur IH. Ce réservoir, qui était placé dans un bain VW dont l'eau se renouvelait continuellement, communiquait par le tube HL avec le réservoir à air. On n'introduisait dans la cornue qu'une quantité de mercure, insuffisante pour atteindre l'extrémité D du tube de fer DE qui contient le réservoir du thermomètre à air. Ainsi, pendant l'ébullition du mercure sous diverses pressions, le tube DE, et par suite le thermomètre à air, étaient plongés dans la vapeur du mercure bouillant, et les vapeurs qui se condensaient dans le tube FG ou dans le récipient IH, retournaient continuellement dans la cornue.

L'ébullition du mercure se faisait dans cet appareil avec des soubresauts très-violents, le thermomètre à air ne s'arrêtait jamais à un état stationnaire; il montait lorsqu'on animait le feu, il descendait quand le feu baissait. J'ai cru d'a-

bord que le mercure se condensait, trop abondamment, dans le tube EG et dans le récipient HI, qu'il redescendait dans le tube FG par colonnes continues qui opéraient ainsi des variations continuelles, et notables, de pression. Cette explication me paraissait d'autant plus plausible que les plus grandes variations de température s'observaient sous les faibles pressions.

Pour faire disparaître cette cause grave d'incertitude, j'ai modifié l'appareil, et j'ai eu recours à la disposition indiquée par la figure 11. Le couvercle CB de la cornue est remplacé par un autre, également en fonte, mais muni d'un récipient en fonte C*o*. Le récipient C*o* communique avec la cornue par deux ouvertures : l'une EI, très-large, est garnie d'une tubulure en tôle qui s'élève à quelques centimètres au-dessus du fond du récipient C*o*; elle sert au dégagement des vapeurs mercurielles; la seconde *o*, plus étroite, porte un tube de fer *op* qui descend jusqu'au fond de la cornue, et ramène le mercure condensé à la cornue. La tubulure F du récipient est fixée, par des boulons, au canon de fusil FG de la fig. 10, lequel reste fixé au récipient HI de la fig. 10 et au réservoir à air. Le thermomètre à air n'est plus à enveloppe de verre; il est formé par un récipient en fer *ab*, terminé par un tube de fer étroit *bc* qui traverse hermétiquement le couvercle de la cornue et se termine par un tube capillaire, en cuivre très-doux, communiquant avec le manomètre. Le thermomètre à gaz est donc plongé immédiatement dans la vapeur du mercure bouillant. On remplissait ce thermomètre de gaz azote obtenu en faisant passer de l'air atmosphérique à travers une longue colonne de tournure de cuivre, chauffée au rouge. Cette précaution était indispensable pour éviter l'absorption

de l'oxygène par les parois métalliques fortement chauffées.

L'appareil, ainsi modifié, n'a pas donné de meilleurs résultats que le premier ; les variations de température se sont montrées comme précédemment et en suivant le même ordre. Mais, en faisant varier la hauteur du mercure dans la cornue, je n'ai pas tardé à reconnaître la véritable cause de ces anomalies. Le thermomètre à gaz indiquait, en effet, des températures parfaitement stationnaires quand son réservoir était entièrement plongé dans le liquide bouillant; il montait au contraire, et cela d'autant plus que le feu était plus vif, quand le réservoir dépassait le niveau du mercure liquide. J'aurais continué les expériences avec cet appareil, si plusieurs fuites qu'il était difficile de réparer, ne s'étaient pas déclarées sous des pressions élevées. Il était prudent de s'arrêter, et c'est à la suite de ces essais préliminaires, et après avoir reconnu les causes d'erreur qu'ils m'ont révelées, que je me suis arrêté à l'appareil fig. 8 qui a servi, seul, aux expériences définitives.

Les constantes de la formule

$$\log F = a + b\alpha^t + c\beta^t$$

ont été calculées avec les données suivantes :

$T_0 = 0^{\circ},$	$F_0 = 0^{mm},02$
$T_1 = 128,0$	$F_1 = 2,03$
$T_2 = 256,0$	$F_2 = 87,88$
$T_3 = 384,0$	$F_3 = 1217,30$
$T_4 = 512,0$	$F_4 = 7530,30$

La première de ces valeurs de F est hypothétique ; elle est trop petite pour pouvoir être appréciée avec quelque certitude ; mais, en l'admettant, on ne peut s'éloigner de la

vérité que d'une quantité insensible. Les autres valeurs ont été prises sur la courbe graphique que j'ai construite sur l'ensemble de mes expériences.

Les constantes de la formule que l'on déduit de ces valeurs sont les suivantes :

$$a = 5,6640459$$
$$b = -7,7449870 \qquad \log b = 0,8890208$$
$$c = 0,3819711 \qquad \log c = \bar{1},5820305$$
$$\log \alpha = \bar{1},9987562$$
$$\log \beta = \bar{1},9880938$$

J'ai calculé avec cette formule la table suivante des forces élastiques de la vapeur mercurielle, de 10 en 10 degrés :

Températures du thermomètre à air.	Forces élastiques de la vapeur mercurielle.
°	mm
0,0	0,0200
10	0,0268
20	0,0372
30	0,0530
40	0,0767
50	0,1120
60	0,1643
70	0,2410
80	0,3528
90	0,5142
100	0,7455
110	1,0734
120	1,5341
130	2,1752
140	3,0592
150	4,2664
*160	5,9002
170	8,0912
180	11,00
190	14,84

T	F	Log $\frac{F}{760}$
°	mm	
200	19,90	
210	26,35	
220	34,70	
230	45,35	
240	58,82	
250	75,75	
260	96,73	
270	123,01	
280	155,17	
290	194,46	
300	242,15	
310	299,69	
320	368,73	
330	450,91	
340	548,35	
350	663,18	
360	797,74	0,0210473
370	954,65	0,0990323
380	1139,65	0,1748143
390	1346,71	0,2484613
400	1587,96	0,3200263
410	1863,73	0.3895703
420	2177,53	0,4571513
430	2533,01	0,5228243
440	2933,99	0,5866453
450	3384,35	0,6486623
460	3888,14	0,7089283
470	4449,45	0,7674923
480	5072,43	0,8244023
490	5761,32	0,8797083
500	6520,25	0,9334510
510	7253,44	0,9856770
520	8264,96	1,0364273

Le troisième terme $c6^{t}$ n'a de valeurs importantes que dans

les basses températures. En négligeant ce terme, et réduisant la formule à

$$\log F = a + b\alpha^t,$$

on a

T = 50	F = 0,0896 mm	au lieu de	0,1120 mm	que donne la formule à deux exponentielles.
T = 100	F = 0,7044	d°	0,7455	d°
T = 200	F = 19,78	d°	19,90	d°
T = 250	F = 75,68	d°	75,75	d°
T = 300	F = 242,10	d°	242,15	d°
T = 350	F = 663,15	d°	663,18	d°

Pour les températures plus élevées, les forces élastiques données par les deux formules diffèrent encore moins. On peut donc adopter, sans inconvénient, la formule

$$\log F = a + b\alpha^t,$$

puisque les valeurs qu'elle donne ne diffèrent de celles que l'on déduit de la formule plus complexe

$$\log F = a + b\alpha^t + c\beta^t$$

que de quantités inappréciables par l'expérience.

On admet généralement que le mercure se congèle à $-40°$. J'ai cru utile de déterminer, de nouveau, cette température avec le thermomètre à air, qui, seul, peut être employé pour cette détermination. Le mercure gèle facilement dans un mélange réfrigérant de chlorure de calcium cristallisé et de glace. La glace doit être pulvérisée très-fin; le chlorure de calcium, bien broyé, doit être aussi froid que possible. On verse le mercure dans un tube de verre qui a 35 millimètres de diamètre et une hauteur de $0^m,20$. Le thermomètre à air est semblable à celui que j'ai décrit t. XXI, page 261;

il se compose d'un tube de verre A (planche IV, fig. 22), terminé par un tube capillaire, à l'extrémité duquel on a mastiqué la pièce à robinet *r* en acier. Ce tube, préalablement bien desséché à chaud, est rempli d'air sec. On ajuste sur la pièce *r*, à l'aide d'un collier de serrage, un tube plein de fragments de chlorure de calcium. Le réservoir A du thermomètre à air est maintenu, à l'aide d'un bouchon, dans le mercure du tube, qui est plongé dans le mélange réfrigérant, agité constamment. Lorsque le mercure est complétement solidifié, on retire le tube du mélange réfrigérant, et on l'expose à l'air libre. Le mercure fond sur le pourtour du tube; après avoir dégagé le bouchon, on peut soulever le thermomètre à air enveloppé du mercure solide qui y reste adhérent. On agite, pendant quelque temps, le thermomètre recouvert de mercure solide au milieu du mercure liquéfié, et quand on suppose qu'il a pris nécessairement la température de la liquéfaction, on ferme le robinet *r*, et on note le baromètre. Le thermomètre est donc rempli d'air sec à la température x de la fusion du mercure, et sous la pression H_0 que marquait le baromètre au moment de la fermeture du robinet *r*.

On ajuste le thermomètre, à l'aide du collier de serrage, au manomètre *abcd*, lequel renferme un très-petit volume v d'air à la température t, et sous la pression barométrique H_0'. Ce volume v est réglé par un trait marqué sur le tube *ab*; on le détermine, exactement, par la pesée du mercure qui le remplit. On enveloppe de glace fondante le réservoir A du thermomètre jusqu'au robinet *r*, puis on ouvre le robinet *r*. Une portion de l'air du réservoir passe dans le tube *ab*; on verse du mercure dans le tube *dc* pour amener le mercure

dans le tube *ab* au même niveau que précédemment; enfin on note la hauteur h_0 du mercure soulevé, ainsi que le baromètre H_0''.

Soient V la capacité du réservoir à 0°, *d* la densité de l'air par rapport à l'eau dans les circonstances normales; le poids de l'air qui remplit ce réservoir, à la température x et sous la pression H_0, est

$$V \frac{1 + \alpha x}{1 + kx} \cdot \frac{H_0}{760} . d.$$

Le poids de l'air qui remplit le petit volume v à $t°$, et sous la pression H_0', est

$$v \frac{1}{1 + \alpha t} \cdot \frac{H_0'}{760} . d.$$

Le poids total de l'air qui se trouve dans l'appareil, au moment où l'on ajuste le réservoir au manomètre, est donc

$$V \frac{1 + \alpha x}{1 + kx} \frac{H_0}{760} . d + v \frac{1}{1 + \alpha t} \frac{H_0'}{760} . d.$$

Lorsque le réservoir est dans la glace fondante, et que le robinet *r* est ouvert, on a pour l'expression du même poids d'air

$$\left[V + v \frac{1}{1 + \alpha t'}\right] \frac{H_0'' + h_0}{760} . d.$$

On a donc

$$\left[1 + \frac{v}{V} \frac{1}{1 + \alpha t'}\right] \frac{H_0'' + h_0}{H_0} - \frac{v}{V} \frac{H_0'}{H_0} \frac{1}{1 + \alpha t} = \frac{1 + \alpha x}{1 + kx}.$$

De cette équation on tire x, mais il faut connaître $\frac{v}{V}$. On détermine facilement ce rapport, en faisant couler du mercure par le robinet R jusqu'à ce que le mercure affleure à un second repère, marqué plus bas sur le tube *ab*. L'air occupe alors dans le manomètre un volume v', que l'on connaît exactement par un jaugeage au mercure. Soient H_0'' la hau-

teur du baromètre au moment de cette dernière lecture, et h_0' la différence de niveau du mercure dans les deux tubes ab, cd; le poids de l'air sera exprimé par

$$\left(V + \frac{v'}{1 + \alpha t'}\right) \cdot \frac{H_0'' + h_0'}{760} \cdot d;$$

on a donc

$$\left[V + \frac{v'}{1 + \alpha t'}\right](H_0'' + h_0') = \left[V + \frac{v}{1 + \alpha t}\right](H'' + h_0).$$

On déduit de là V, et on connaît, par suite, $\frac{v}{V}$.

Deux expériences de ce genre ont été faites pour déterminer le point de fusion du mercure :

La première a donné	— 38°,67
La seconde	— 38°,33
Moyenne	— 38°,50

Ainsi, la température de fusion du mercure est plus élevée qu'on ne l'admet généralement.

J'ai voulu déterminer cette même température sur le thermomètre à mercure, parce qu'il était intéressant de constater si la contraction du mercure se fait, régulièrement, jusqu'à sa congélation. En opérant dans des conditions semblables à celles que j'ai indiquées plus haut pour le thermomètre à air, j'ai reconnu que le thermomètre à mercure devenait stationnaire à — 38°,60. Je conclus de cette expérience que mes thermomètres à mercure ne présentent pas, avec le thermomètre à air, de différences assignables aux basses températures. Des expériences que j'ai faites anciennement, pour des températures comprises entre 0° et — 35°, avaient donné le même résultat.

Soufre.

Les expériences sur l'ébullition du soufre ont été faites dans la cornue en fonte qui avait servi pour le mercure. J'avais donné d'abord à l'appareil la disposition que représente la figure 10; j'espérais que le refroidissement par l'air ambiant suffirait pour condenser la vapeur de soufre dans le récipient supérieur Co, et que le soufre liquide reviendrait facilement à la chaudière. Mais, dans une expérience préliminaire qui fut faite avec une pression de 3 atmosphères seulement dans le réservoir à air, un des orifices de passage de la vapeur s'étant bouché, une violente explosion eut lieu et le récipient en fonte Co vola en éclats. Une colonne de vapeur de soufre enflammé fut lancée en l'air et mit le feu à la toiture du hangar sous lequel l'appareil était disposé. Pour éviter, à l'avenir, des accidents de ce genre, j'ai changé la disposition de l'appareil. Je me suis servi de la même cornue, laquelle était restée intacte; j'ai repris le couvercle CBED des figures 9 et 10, et j'ai adapté sur la tubulure F un large tuyau en fonte, dont une partie est représentée en *rsto* dans la figure 12. Ce tuyau, qui avait 10 centimètres de diamètre intérieur et $2^m,50$ de longueur, communiquait, par un tube de plomb, avec le grand réservoir à air comprimé. C'est dans ce tuyau que la vapeur de soufre se condensait, et le soufre liquide retournait à la chaudière.

Le thermomètre à air était disposé comme dans les expériences sur le mercure; il renfermait de l'air très-dilaté, qui ne faisait équilibre à la pression ordinaire de l'atmosphère que quand le soufre bouillait, sous cette même pression, dans la cornue.

L'ébullition du soufre se fait tranquillement, et sans sou-

bresauts. Lorsque le feu n'est pas poussé trop vivement sous la chaudière, le thermomètre à air atteint une température parfaitement stationnaire; mais si l'ébullition est trop vive, on entend un clapotage assez fort dans le tube en fonte *rstv*, et le thermomètre à air monte successivement. C'est qu'alors une partie notable de soufre liquide s'accumule dans le tube *rstv*, et le bouche en partie, par suite de l'état visqueux que le soufre prend toujours à haute température; l'ébullition se fait ainsi, dans la cornue sous une pression supérieure à celle que le manomètre annonce pour l'atmosphère artificielle. Cette circonstance se présente, surtout, pour les ébullitions sous faibles pressions; lorsque le manomètre marque des pressions inférieures à $0^{m},2$, le thermomètre à air ne prend plus l'état stationnaire. Le tableau suivant renferme toutes les déterminations que j'ai pu faire par cette méthode :

Les points sont marqués *p* sur la courbe.

Températures du thermomètre à air.	Pressions sous lesquelles l'ébullition a lieu :
°	mm
387,64	257,03
418,70	467,45
440,30	679,97
447,71	763,04
485,61	1308,54
513,90	1869,89
529,74	2423,73
554,03	3273,29

Je n'ai pas réussi à obtenir des déterminations sous des pressions plus élevées; il faut alors un feu violent sous la cornue, et l'on atteint bientôt la température à laquelle le verre se ramollit. Ainsi, dans une expérience où la pression était de $5125^{mm},0$, l'ébullition a été maintenue longtemps sans que le thermomètre à air prît l'état stationnaire; je re-

connus même, au bout de quelque temps, que le thermomètre baissait. Le verre s'était suffisamment ramolli à cette haute température pour que le réservoir du thermomètre à air se dilatât sous la pression de l'air intérieur. Dans des conditions semblables, il n'était plus possible de faire des observations exactes (*).

Pour construire une courbe graphique sur les expériences dont je viens de donner les résultats, et qui comprennent une grande étendue de températures, j'ai été obligé d'abandonner la règle que j'ai suivie pour les autres vapeurs. Au lieu d'admettre qu'une division de l'axe des abscisses repré-

(*) Le thermomètre à air, avec enveloppe de verre, ne peut pas être employé au-dessus de 550°. Pour les températures élevées, il faut avoir recours au thermomètre à air, avec enveloppe de platine, ou au thermomètre à vapeur de mercure, disposé comme je l'ai décrit, t. XXI, page 267. J'ai essayé d'obtenir les températures d'ébullition du soufre sous des pressions plus élevées que celles qui ont été obtenues dans les expériences décrites plus haut, et à l'aide du thermomètre à vapeur mercurielle; mais j'ai été arrêté par la difficulté de maintenir l'ébullition sous ces hautes pressions. Le fond de la cornue doit être, alors, au contact du charbon embrasé, et il est impossible d'éviter un suréchauffement de la vapeur. Je me contenterai d'indiquer la disposition du thermomètre à vapeur de mercure que j'avais adopté pour ces expériences.

Le réservoir de ce thermomètre est un cylindre *abcd* (fig. 13), en fer forgé, ayant 10 centimètres de hauteur, et 3 c. 5 de diamètre intérieur. Les parois ont 2 millimètres d'épaisseur; les deux fonds sont vissés sur le cylindre. Le fond supérieur est muni d'une tubulure *ef*, dont l'ouverture a 1 millimètre de diamètre. Cette tubulure peut être couverte par une petite cloche en fer *gh*, qui s'engage à baïonnette sur la tubulure *ef*, sans boucher le passage de l'air, et qui porte un anneau *o* pour faciliter le maniement de l'appareil. On introduit dans le réservoir *abcd* quelques grammes de mercure très-pur, on adapte la cloche *hg*, et l'on descend l'appareil, à l'aide d'un fil de fer attaché à l'anneau *o*, dans le tube ED de la cornue en fonte renfermant le soufre en ébullition. Le réservoir *abcd* entre, à peu près exactement, dans ce cylindre, et se met facilement en équilibre de température avec la cornue. Pour éviter le rayonnement vertical, on ferme l'orifice supérieur du tube ED

sente un degré du thermomètre, et qu'une division de l'axe des ordonnées représente la pression de 10 millimètres de mercure, je suppose que la division des abscisses représente 10 degrés du thermomètre, et que la division des ordonnées représente 100 millimètres; en d'autres termes, je construis les points, sur la planche V, d'après la table suivante :

T	F
38,76	25,70
41,87	46,74
44,03	67,99
44,77	76,30
48,56	130,86
51,39	186,99
52,97	242,37
55,40	327,33

Sur cette courbe graphique provisoire, je prends les éléments suivants :

$$T_0 = 387^{\circ} \qquad F_0 = 257{,}0^{mm}$$
$$T_1 = 470 \qquad F_1 = 1063{,}0$$
$$T_2 = 553 \qquad F_2 = 3196{,}0$$

avec un bouchon de terre cuite. Lorsque l'ébullition du soufre a été maintenue pendant quelque temps sous la haute pression, on enlève le thermomètre à vapeur mercurielle, avec un fil de fer qui est attaché à l'anneau *o*. L'appareil étant refroidi, on détache le tube *gh*, on introduit de l'eau dans le réservoir *abcd*, et par l'agitation on fait sortir facilement tout le mercure provenant de la condensation de la vapeur mercurielle qui remplissait le réservoir *abcd* à la température inconnue *x*. Cette température se déduit du poids du mercure recueilli. Pour tenir compte de l'augmentation de capacité du réservoir *abcd* par la dilatation, je n'ai pas trouvé de moyen plus sûr que celui qui consiste à déterminer, avec le thermomètre à vapeur mercurielle, la température d'ébullition du soufre sous la pression de l'atmosphère. Comme cette température est déjà connue sur le thermomètre à air, on peut se servir des données de l'expérience pour en déduire la dilatation apparente de la vapeur du mercure dans le fer; on se sert ensuite de cette dilatation apparente dans le calcul des températures plus élevées, en admettant qu'elle ne change pas sensiblement par l'élévation de température.

et, à leur aide, je calcule les constantes de la formule

$$\text{Log } F = a + b\alpha^t.$$

Je trouve ainsi :

$a = 5,1545031$

$b = -2,7445700$ Log $b = 0,4384743$

Log $\alpha = \bar{1},9986684$

$t = T - 387.$

La table suivante a été calculée d'après cette formule :

Températures du thermomètre à air.	Forces élastiques de la vapeur.	$\text{Log } \frac{F}{760}$
°	mm	
390	272,31	»
400	328,98	»
410	395,20	»
420	472,11	»
430	560,98	»
440	663,11	»
450	779,89	0,0112165
460	912,74	0,0795335
470	1063,17	0,1457895
480	1232,70	0,2100419
490	1422,88	0,2723555
500	1635,32	0,3327895
510	1871,57	0,3913955
520	2133,30	0,4482335
530	2421,97	0,5033545
540	2739,21	0,5568115
550	3086,51	0,6086545
560	3465,33	0,6589315
570	3877,08	0,7076907

Les points donnés par les observations se placent assez bien sur la courbe graphique de la planche V, qui a été construite sur cette table.

Je n'ai pas réussi à déterminer, avec quelque précision, la température d'ébullition du soufre sous des pressions plus

faibles que 250 millimètres ; l'ébullition est alors irrégulière et le thermomètre ne s'arrête pas à un état stationnaire. Mais j'ai cherché à obtenir, par la méthode statique, des valeurs, au moins approchées, des forces élastiques de la vapeur de soufre pour les températures comprises entre 0° et 300°, et j'ai suivi pour cela le procédé que j'avais déjà employé pour la vapeur de mercure.

Un ballon A renferme 50 à 60 grammes de soufre purifié par une première distillation; il se termine par un tube courbe qui est soudé au tube vertical *gh* du manomètre barométrique *ef*, *gh* des fig. 4 et 5, pl. II, t. XXI. Le tube *gh* porte un tube capillaire *mn* en verre, par lequel on peut faire le vide dans l'appareil. Le ballon est maintenu dans une grande cuve à huile, munie d'un agitateur et d'un thermomètre à mercure qui donne la température du bain. Lorsque l'appareil est disposé, on en sèche complétement les parois, en faisant plusieurs fois le vide et laissant rentrer de l'air bien desséché. On chauffe ensuite le bain d'huile jusqu'à 200°, et on fait le vide par la tubulure *m* pour ne laisser dans l'appareil qu'une faible pression d'air. On scelle à la lampe le tube en verre *mn*.

Lorsque le bain d'huile est revenu à la température ambiante, on détermine la force élastique de l'air resté dans le ballon, et l'on admet que celle de la vapeur de soufre est absolument insensible à cette basse température. La force élastique de l'air, ramenée à 0°, était de $12^{mm},61$. On calcule facilement la force élastique que prendrait cet air, s'il était seul, aux diverses températures auxquelles on portera le bain d'huile.

On élève, successivement, la température du bain d'huile, et l'on fait la mesure de la force élastique au moment de la température maximum stationnaire, le bain étant

continuellement agité. On retranche de cette force élastique celle que l'air seul aurait présentée à cette même température, et l'on admet que la différence exprime la force élastique de la vapeur de soufre.

J'ai obtenu ainsi les valeurs suivantes :

Températures du thermomètre à air.	Forces élastiques
°	mm
60,54	0,20
121,02	1,28
139,19	1,33
187,85	2,05
235,70	7,28
271,10	18,68
298,00	36,23

Le lendemain de ces expériences, le bain d'huile étant revenu à la température ambiante, on a déterminé de nouveau la force élastique du gaz resté dans le ballon; on l'a trouvée de $12^{mm},23$ à $0°$, c'est-à-dire plus faible de $0^{mm},38$ que la pression initiale.

Cherchons d'abord si la formule à une seule exponentielle, que j'ai calculée sur les expériences faites par la méthode des ébullitions, représente encore, d'une manière satisfaisante, les valeurs obtenues par la méthode statique, bien que ces dernières se rapportent à des températures qui ne sont pas comprises entre celles pour lesquelles on a calculé les constantes. Or, on trouve, par la formule :

T	F			
°	mm		mm	
139,0	0,192	au lieu de	1,33	donné par l'expérience
188,0	1,266		2,05	d°
236,0	6,221		7,30	d°
271,0	17,28		18,65	d°
298,0	35,38		36,23	d°

On voit que notre formule représente, d'une manière très-approchée, nos expériences faites par la méthode statique ; les valeurs que l'on déduit de la formule ne sont trop faibles que de 1 millimètre environ. Cette différence est considérable pour les températures inférieures à 200°, où la vapeur du soufre n'a que des tensions extrêmement faibles: mais elle est négligeable au-dessus de 300°. On peut donc employer cette formule pour les températures comprises entre 300° et 600°.

Je n'ai pas cherché à calculer, pour la vapeur du soufre, une formule à deux exponentielles, s'appliquant à toutes les expériences depuis 0° jusqu'à 550°, parce que, pour le calcul des cinq constantes, il m'aurait fallu choisir cinq températures équidistantes, dont les trois premières se rapporteraient à des forces élastiques très-faibles, qui ne peuvent pas être données par l'expérience avec une approximation suffisante.

J'ai trouvé que la température de fusion du soufre (*) est

(*) On n'est pas encore d'accord sur la température de fusion du soufre ; la même incertitude règne sur la fusion de la plupart des corps. Elle tient à ce que, pour le plus grand nombre, le changement d'état n'est pas subit; il se fait graduellement et, pour quelques-uns, le thermomètre ne se fixe nulle part. Le potassium en montre un exemple remarquable (*Annales de chimie*, t. XLVI, pag. 274), car le métal fondu n'indique, pendant son refroidissement, aucune température stationnaire; sa congélation se fait graduellement, et dans une certaine étendue des températures.

J'ai fait, anciennement, des expériences sur la vitesse de refroidissement des corps, pour en déduire les variations que leur capacité calorifique subit par les changements de température, ainsi que les absorptions ou dégagements de chaleur que quelques-uns éprouvent par un changement d'état, ou par suite de modifications moléculaires. Ce mode d'opérer convient parfaitement pour fixer les tempé-

à 113°,60. (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XLVI, page 276.)

---

ratures de solidification des liquides, et pour indiquer les changements moléculaires qui, souvent, ne se manifestent pas d'une manière visible. Je citerai, comme exemple, une expérience que j'ai faite sur le soufre.

Le soufre fondu était coulé dans un tube de verre, de 3 centimètres de diamètre et d'une longueur de 30 centimètres; il en occupait une hauteur de 8 centimètres. Un thermomètre à mercure, dirigé suivant l'axe du tube, plongeait dans le soufre liquide. On chauffait le tube à 300° environ, et on le plaçait dans l'étuve à vapeur d'eau que j'ai décrite (*Annales de chimie*, 2e série, tome LXXIII, page 20) et qui servait à la détermination des chaleurs spécifiques. On suivait le refroidissement du thermomètre, de minute en minute, dans cette enceinte dont les parois restaient constamment à 100°. On a trouvé ainsi :

Nombre des minutes.	Températures.	Refroidissement par minute.	Nombre des minutes.	Températures.	Refroidissement par minute.
0	245°,75	10°,37	24	124°,10	1°,85
1	235,38	9,78	25	122,45	1,65
2	225,60	9,20	26	120,90	1,55
3	216,40	8,05	27	119,40	1,50
4	208,35	7,54	28	118,30	1,10
5	200,81	6,56	29	117,05	1,25
6	194,25	6,28	30	116,30	0,75
7	187,97	5,59	31	115,00	1,30
8	182,38	5,48	32	114,00	1,00
9	176,90	5,72	33	113,05	0,95
10	171,18	6,58	34	112,20	0,85
11	164,60	6,40	35	111,45	0,75
12	158,20	4,91	36	110,80	0,65
13	153,29	4,14	37	109,90	0,90
14	149,15	3,41	38	109,20	0,70
15	145,74	3,12	39	108,60	0,60
16	142,62	3,09	40	108,00	0,60
17	139,53	2,81	41	107,60	0,40
18	136,72	2,52	42	107,1	0,50
19	134,20	2,40	43	106,7	0,40
20	131,80	2,10	44	106,2	0,50
21	129,70	2,05	45	105,87	0,33
22	127,65	1,70	46	110,10	+ 4,23
23	125,95		47	111,8	+ 1,70

TROISIÈME CLASSE.

SUBSTANCES GAZEUSES A LA TEMPÉRATURE ORDINAIRE DE L'ATMOSPHÈRE, MAIS QU'ON PEUT LIQUÉFIER PAR LA COMPRESSION OU PAR LE FROID.

Pour déterminer les forces élastiques de vapeur des substances qu'on liquéfie facilement dans les mélanges réfrigérants, on peut employer, avec succès, les appareils que j'ai précédemment décrits, et surtout celui qui est représenté

Nombre des minutes.	Températures.	Refroidissement par minute.
	°	°
48	112,7	+ 0,90
49	113,05	+ 0,35
50	113,30	+ 0,25
51	113,40	+ 0,10
52	113,45	+ 0,05
53	113,55	+ 0,10
54	113,60	+ 0,05
...	...	...
64	113,60	
65	113,44	— 0,16
66	113,40	0,04
67	113,38	0,02
68	113,30	0,08
69	113,29	0,01
70	113,27	0,02
71	113,19	0,08
72	113,10	0,09
73	112,98	0,12
74	112,90	0,08
75	112,80	0,10
76	112,75	0,05
77	112,70	0,05
78	112,58	0,12
79	112,47	0,11
80	112,40	0,07
81	112,23	0,17
82	112,10	0,13
83	111,91	0,19
84	111,76	0,15
85	111,62	0,14
86	111,45	0,17
87	111,06	0,39
88	110,65	0,41
89	110,26	0,39
90	109,87	0,39

L'expérience avait été entreprise pour reconnaître si les phénomènes, si curieux, de changement de couleur et de consistance que le soufre présente au-dessus de son point de fusion, sont accompagnés de dégagement ou d'absorption notables de

planche IV, fig. 8, et dont j'ai indiqué la manœuvre page 182. Mais ces appareils ne peuvent plus servir pour les gaz qu'on ne parvient à liquéfier que sous de très-fortes pressions. J'ai recours alors à l'appareil représenté fig. 16 et 17, et dont je vais donner la description.

Il se compose de deux cylindres en fonte de fer A et B ac-

---

chaleur. Or, on reconnaît qu'entre la 8e et la 12e minute, où le soufre a passé de 182° à 158°, une anomalie se manifeste dans les vitesses de refroidissement; il y a eu absorption de chaleur qui a accéléré le refroidissement : c'est précisément dans cet intervalle de température que s'opère la viscosité du soufre.

Le thermomètre est descendu ensuite jusqu'à 105°,9, le soufre conservant l'état liquide; il a pris alors une marche ascendante jusqu'à 113°,60, où il est resté sensiblement stationnaire pendant 18 minutes. C'est le véritable point de fusion du soufre, ou plus exactement, c'est la température à laquelle sa cristallisation s'effectue. Le thermomètre a repris ensuite sa marche descendante, d'abord lentement, car dans les dix premières minutes qui ont suivi l'état stationnaire, il n'a baissé que de 0°,6, et de 1°,18 dans les dix minutes suivantes. A la 90e minute sa température était de 109°,87, et la vitesse du refroidissement n'était encore que la moitié de celle que l'on avait observée à la 37e minute, où le soufre était liquide à cette même température 109°,9.

Il est vrai que cette moindre vitesse de refroidissement que l'on observe sur le soufre solide, par rapport à celle que présentait le soufre resté liquide à la même température, par conséquent pour un excès égal de température sur le milieu ambiant stationnaire, peut être attribuée à une conductibilité moindre du soufre solide pour la chaleur; mais une autre cause intervient évidemment, car à partir de la 65e minute la vitesse de refroidissement augmente, tandis qu'elle devrait diminuer comme le fait l'excès de sa température sur celle de l'enceinte. La seule manière d'expliquer ce fait, c'est de dire que le soufre, en cristallisant, n'a pas pris sa solidité complète, qu'il durcit successivement après sa cristallisation, en dégageant de la chaleur latente de solidification, et que ce dégagement de chaleur continue dans un certain intervalle de température au-dessous de sa cristallisation. J'ai eu occasion de constater un fait analogue sur plusieurs corps après leur solidification, tandis que sur d'autres, immédiatement après leur solidification complète, le thermomètre prenait une marche descendante régulière.

colés : le cylindre A a 10 centimètres de diamètre intérieur, le cylindre B n'en a que 3. Ainsi les capacités des cylindres A et B sont entre elles comme 100 est à 9. Les cylindres communiquent par une ouverture *o* pratiquée au bas de la paroi qui les sépare.

La paroi supérieure de l'appareil est percée de trois ouvertures *a*, *b*, *c*, que l'on ferme hermétiquement à l'aide de boulons taraudés à vis *d*, *e*, *f*. Les ouvertures *a* et *b* correspondent au grand cylindre A ; l'ouverture *c* communique au petit cylindre B.

Le boulon *e*, foré intérieurement, porte un robinet *r*, sur lequel on ajuste, à l'aide d'un second écrou *g*, un tube en cuivre *ik*G, par lequel on comprime le gaz dans l'appareil.

L'écrou *d* est plein, il ferme simplement l'ouverture *a*.

L'écrou *f* est foré intérieurement ; on y adapte, à l'aide d'un second écrou *h*, un tube capillaire en platine *lmnx*, destiné à relier l'appareil avec un manomètre à air comprimé CD.

Pour obtenir la fermeture hermétique des ouvertures par les boulons, on a terminé le tube en cuivre *ik* par un cône de cuivre *pp* (fig. 17), que l'écrou *hh* serre fortement dans un cône semblable, ménagé dans la tubulure *f*. Le tube capillaire en platine *lmn* est ajusté hermétiquement dans la tubulure *f*, à l'aide d'un double cône en plomb qu'il traverse à frottement, et que l'on comprime énergiquement dans la tubulure de l'écrou *h*. Pour que le plomb ne soit pas altéré par le mercure qui arriverait à son contact, on le recouvre préalablement de caoutchouc à demi fondu.

Le manomètre à air comprimé se compose d'un tube de cristal CD, de 3 mètres de longueur, dont le diamètre inté-

rieur est de 10^{mm}, et l'épaisseur de paroi de 2^{mm}.. Ce tube, fermé en haut et ouvert par le bas, est disposé le long d'une planche parfaitement verticale. Une tubulure en fer *srt* réunit le fil de platine avec le tube manométrique. A cet effet, la partie *sr* de la tubulure est percée d'une ouverture dans laquelle le fil de platine entre presque à frottement. La partie *rt* de la tubulure étant remplie de mastic fondu, et l'extrémité ouverte du tube manométrique étant bien chaude et couverte de mastic liquéfié, on enfonce cette extrémité dans la tubulure jusqu'à refus. Le mastic fondu pénètre dans le tube manométrique en cristal et remplit, sur une hauteur de 4 à 5 centimètres, l'intervalle annulaire qui existe entre la paroi intérieure du tube et le fil de platine. Enfin, quand le mastic intérieur a perdu sa fluidité, on recouvre extérieurement de mastic la tubulure de fer et la partie *sn* du fil de platine. Ce mode de fermeture est très-efficace, car le manomètre ainsi constitué restait quelquefois plusieurs jours sous des pressions de 30 à 40 atmosphères, et il a résisté souvent, sans rupture et sans fissures, à des pressions de plus de 100 atmosphères.

L'appareil en fonte AB est maintenu dans une position invariable par un étrier en fer, scellé dans un mur. Il se trouve à l'intérieur d'une grande cuve VV, que l'on peut chauffer à volonté avec une lampe à gaz placée dessous. Un thermomètre T plonge dans l'eau de la cuve, et un agitateur MN permet d'obtenir l'uniformité de température par une agitation continuelle.

Le tube CD porte 4000 divisions de longueur égale. On a fait un grand nombre de jaugeages des capacités correspondantes aux divisions du tube, par des pesées de mer-

cure (*). Lorsque le niveau du mercure s'arrête à une division N, on connaît exactement la capacité occupée par l'air dans la partie supérieure du tube.

(*) Le jaugeage en capacité d'un tube divisé en longueurs égales est une opération délicate, quand la précision est nécessaire. Je vais dire, sommairement, comment on l'a effectué sur le tube CD. L'extrémité de ce tube, qui doit être fermée, a été étirée à la lampe en pointe ouverte. L'autre extrémité est mastiquée dans l'une des tubulures d'une pièce en fonte, avec robinet à trois voies, semblable à celle que j'emploie ordinairement pour les manomètres. Dans la seconde tubulure de cette pièce, on a mastiqué un autre tube de verre, plus long que le tube CD, et d'un diamètre plus grand. Le robinet étant dans la position 2 (fig. 19), les deux tubes communiquent; on adapte un tube desséchant à la partie supérieure du second tube, et à l'aide d'une machine pneumatique que l'on fait communiquer avec l'extrémité effilée et ouverte du tube CD, on fait passer un courant d'air sec à travers le système des deux tubes pour en dessécher parfaitement les parois intérieures. On verse alors du mercure par l'orifice supérieur du second tube, jusqu'à ce que le mercure ayant rempli complétement le tube CD commence à se déverser par son extrémité supérieure effilée. Le tube CD étant complétement rempli de mercure, on tourne le robinet dans la position moyenne entre 2 (fig. 19) et 1 (fig. 19); la communication entre les deux tubes est interceptée. On continue alors à tourner lentement le robinet dans le même sens, en le rapprochant par conséquent de la situation 1 (fig. 19); le mercure du tube CD s'écoule lentement au dehors, on le recueille dans un premier tube de verre, marqué n° 1, et l'on arrête l'écoulement quand le tube n° 1 en a reçu quelques grammes. On note exactement, à l'aide d'une lunette horizontale, la division à laquelle le niveau du mercure s'arrête maintenant dans le tube CD. On fait écouler de nouveau du mercure que l'on reçoit dans un second tube n° 2, et l'on note encore la division à laquelle le niveau du mercure s'arrête dans le tube après ce second écoulement. On continue ainsi jusqu'à ce que le tube CD s'étant presque complétement vidé, le mercure s'arrête à une des dernières divisions. On a donc le mercure qui remplissait le tube, réparti dans une série de tubes numérotés, ainsi que les divisions auxquelles le niveau du mercure se trouvait après chaque prise. L'ensemble des tubes contenant le mercure est placé sur l'un des plateaux de la balance, et on établit l'équilibre par une tare placée sur le second plateau. On verse alors dans un

Lorsque l'appareil est complétement monté, on commence par le sécher et le remplir d'air sec ; à cet effet, on y fait un grand nombre de fois le vide avec la machine pneumatique communiquant par le tube G*ki*, et l'on fait rentrer chaque fois de l'air sec. On verse ensuite, par l'ouverture *a* débouchée, une quantité connue de mercure qui doit remplir un peu plus que la moitié des capacités A et B. On ferme de nouveau le boulon *d*. Pour fermer hermétiquement ces boulons, on interpose des lames de plomb, couvertes sur les deux faces de mastic gras au minium.

Le tube G*ki* communique avec un système de tubes métalliques, munis des trois robinets R, R′ et R″. La tubulure RE correspond à la pompe foulante avec laquelle on comprime le gaz dans l'appareil en fonte. Le tube R″H communique avec un grand manomètre à air libre, dont on peut comparer les indications avec celles qui sont données, sous

---

flacon le mercure du tube n° 1 ; on remet ce tube sur la balance. Les poids qu'on est obligé d'ajouter représentent le poids de la première prise de mercure. On opère de même, successivement, pour les tubes n° 2, n° 3, etc., etc. On a donc les poids du mercure qui remplit les capacités supérieures du tube, lorsque le niveau du mercure affleure aux diverses divisions que l'on a notées pendant l'écoulement successif. Comme ces capacités ne doivent être comparées qu'entre elles, on les représente par les poids de mercure qui les remplissent.

A l'aide de ces données, on construit sur une planche carrelée, semblable à la planche V, une courbe dont les abscisses représentent les nombres de divisions observées sur le tube CD, et les ordonnées indiquent les capacités correspondantes occupées par l'air. On relève sur cette courbe les capacités qui correspondent à toutes les dizaines de divisions tracées sur le tube CD, depuis la division o jusqu'à la division 4,000. Les divisions intermédiaires et les fractions de division sont calculées par interpolation.

des pressions égales, par le manomètre à air comprimé. Enfin, par la tubulure R'L on peut laisser le gaz comprimé s'échapper dans l'atmosphère.

On comprime maintenant le gaz que l'on veut liquéfier, l'appareil étant en communication, à la fois, avec le manomètre à air comprimé CD et avec le manomètre à air libre. Le mercure, refoulé dans la capacité A, passe en partie dans la capacité B, dont il chasse l'air dans le tube manométrique CD; ce n'est que quand le mercure atteint l'extrémité *l* du tube de platine *lmnx* que le mercure s'élève dans le tube manométrique CD. Ainsi ce dernier tube est déjà rempli d'air sous plusieurs atmosphères quand le mercure commence à atteindre les premières divisions du tube CD. On ferme alors le robinet R, on laisse R″ et *r* ouverts; on observe, simultanément, le manomètre à air libre et le manomètre à air comprimé; on déduit de là la force élastique que possède l'air du manomètre CD, à la température *t*, quand il occupe la capacité indiquée par la division du tube à laquelle le niveau mercuriel s'arrête. On obtient une seconde détermination en comprimant une plus grande quantité de gaz, et faisant une nouvelle comparaison avec le manomètre à air libre.

Pour liquéfier, dans l'appareil A, un gaz dont la liquéfaction est difficile, comme l'acide carbonique et le protoxyde d'azote, on remplit la cuve VV d'un mélange réfrigérant qui facilite la liquéfaction, et l'on juge de la quantité de liquide obtenue par le nombre de litres de gaz que l'on a comprimés dans l'appareil. On arrête la marche de la pompe au bout de quelque temps; on ferme le robinet R, et on ouvre doucement le robinet R' pour laisser échapper une portion du gaz comprimé dans l'appareil A, et le purger complétement de l'air

qu'il peut contenir. On remet la pompe en mouvement jusqu'à ce que l'on suppose que l'espace A est presque entièrement rempli de liquide. On ouvre une dernière fois le robinet R' pour achever de purger d'air. Pour être sûr qu'il ne reste plus trace d'air, on adapte à la tubulure R'L un tube qui conduit dans une cloche le gaz que l'on veut faire sortir de l'appareil, et l'on s'assure de sa pureté sur la portion ainsi recueillie. Enfin, on ferme définitivement le robinet *r*.

On procède maintenant à la détermination de la force élastique de la vapeur aux diverses températures. Le mélange réfrigérant de glace et de chlorure de calcium cristallisé est constamment, et très-vivement, agité par l'agitateur MN ; on emploie les artifices ordinaires pour rendre sa température aussi stationnaire que possible pendant un certain temps, avant l'observation. C'est une précaution plus indispensable dans ce cas que dans la plupart des expériences analogues, parce que le réservoir AB, possédant une grande masse, demande beaucoup de temps pour se mettre en équilibre de température avec le milieu ambiant. C'est la difficulté principale pour les observations aux basses températures.

On note, simultanément, le thermomètre T de la cuve et le manomètre à air comprimé CD. On avait toujours soin de faire un certain nombre de déterminations successives, et l'on donnait la préférence à celles qui ne présentaient pas de variations sensibles, parce qu'elles se rapportaient, évidemment, à l'appareil pris dans les meilleures conditions d'équilibre de température avec le milieu ambiant.

Pour élever la température du mélange réfrigérant, on enlève une partie de ce mélange et on la remplace par une quantité égale d'une dissolution chaude et concentrée de

chlorure de calcium. La température s'élève d'abord, mais elle atteint bientôt un maximum, à partir duquel elle s'abaisse ensuite lentement par suite de la fusion d'une partie de la glace que le bain renferme encore. Au bout de quelque temps, l'abaissement de température s'arrête, et un état stationnaire s'établit pendant quelques minutes; c'est le moment que l'on choisit pour les observations. Comme la température a oscillé longtemps autour de ce point, on peut espérer que le liquide du réservoir en fonte est bien en équilibre de température avec le thermomètre T.

Enfin, lorsque le bain de la cuve VV atteint la température de l'air ambiant, on retire de la cuve la dissolution de chlorure de calcium, et on la remplace par de l'eau pure. Les expériences deviennent plus faciles aux températures élevées, parce que, à l'aide de la lampe à gaz, on peut élever, rapidement ou lentement, la température du bain au degré que l'on veut, et l'y maintenir longtemps à l'état stationnaire.

Voyons maintenant comment on déduit la force élastique de la vapeur, ou du gaz, dans le réservoir A, de l'observation du manomètre à air comprimé CD. Cette force élastique est égale à la force élastique x de l'air dans le manomètre CD, exprimée en colonne de mercure, et augmentée de la différence de niveau du mercure dans le tube CD et dans le réservoir en fonte A. On connaît, avant le commencement des expériences, quand l'appareil est sous la pression de l'atmosphère, la situation du niveau du mercure dans le réservoir A par rapport au zéro de la division du tube CD. La position de ce niveau a été tracée sur la paroi extérieure du vase en fonte A, et il suffit de mesurer au cathétomètre la distance de ce trait au zéro de la division du tube CD. Quand, par suite de

l'augmentation de la pression dans l'espace A, le mercure s'élève dans l'espace B et dans le tube manométrique CD, il est facile de calculer, avec une approximation très-suffisante, l'abaissement du niveau du mercure dans la capacité A, quand le mercure s'élève, successivement, aux diverses divisions du tube CD, parce que l'on connaît les sections des espaces A et B et celle du tube manométrique CD. On connaît donc, pour chaque observation, la hauteur h_0 de mercure à 0° qu'il faut ajouter à la force élastique de l'air comprimé pour avoir la force élastique de la vapeur dans l'espace A.

Cela posé, supposons une expérience dans laquelle la force élastique dans l'espace A est mesurée, à la fois, par le manomètre à air libre et par le manomètre à air comprimé. Supposons de plus que l'air suit, rigoureusement, la loi de Mariotte, et qu'il a le même coefficient de dilatation 0,00367 sous toutes les pressions.

Soient, au moment de l'observation :

H_0 la force élastique du gaz dans le réservoir à air, mesurée sur le manomètre à air libre;

V le volume occupé par l'air dans le manomètre à air comprimé, exprimé par le poids du mercure qui le remplit;

θ la température de cet air;

l la hauteur du mercure soulevé dans le tube CD, depuis le niveau dans le réservoir A ;

k le coefficient de dilatation cubique du verre, $k = 0{,}0000227$;

δ le poids du centimètre cube d'air à 0° et sous la pression 1000^{mm}.

La force élastique de l'air dans le manomètre à air comprimé est $H_0 - l$; le poids de cet air est donc

$$V \frac{1 + k\theta}{1 + \alpha\theta} \cdot \frac{H_0 - l}{1000} \cdot \delta.$$

Dans une seconde expérience, faite sous une pression trop

grande pour qu'on puisse se servir du manomètre à air libre, et où l'on n'observe que le manomètre à air comprimé, on aura :

V' pour le volume occupé par l'air dans le manomètre à air comprimé;
θ' pour la température de cet air;
l' pour la colonne de mercure soulevée dans le tube CD;
x' étant la force élastique, inconnue, de l'air dans le tube manométrique.

On aura pour le poids de cet air :

$$V' \frac{1+k\theta'}{1+\alpha\theta'} \cdot \frac{x}{1000} \cdot \delta\,;$$

comme il est resté le même, on doit avoir

$$V' \frac{1+k\theta'}{1+\alpha\theta'} \cdot \frac{x}{1000} \cdot \delta = V \frac{1+k\theta}{1+\alpha\theta} \cdot \frac{H_0 - l}{1000} \cdot \delta\,,$$

ou simplement

$$V' \frac{1+k\theta'}{1+\alpha\theta'} \cdot x = V \frac{1+k\theta}{1+\alpha\theta} (H_0 - l).$$

Posons

$$V \frac{1+k\theta}{1+\alpha\theta} \frac{(H_0 - l)}{1000} = A,$$

A sera une constante qui servira pour toutes les déterminations successives, et l'on aura

$$x = 1000\, A \frac{1+\alpha\theta'}{V'(1+k\theta')},$$

et la force élastique de la vapeur dans l'espace A sera

$$1000\, A \frac{1+\alpha\theta'}{V'(1+k\theta')} + l'.$$

Mais, dans les calculs qui précèdent, nous avons fait deux hypothèses qui sont aujourd'hui inadmissibles : l'exactitude de la loi de Mariotte pour l'air, et la constance du coefficient de dilatation de l'air sous toutes les pressions. J'ai démontré (t. XXI, page 115) que le coefficient de dilatation

de l'air, sous la pression constante de 760^{mm}, étant 0,003670, il devient 0,003695 sous la pression constante de 2570^{mm}. Ce coefficient augmente donc rapidement avec la pression. Malheureusement, les expériences de dilatation n'ont pu être faites, jusqu'ici, sous des pressions assez élevées pour que l'on puisse calculer le coefficient de dilatation sous les grandes pressions qui sont mesurées sur le manomètre à air comprimé. Si l'on pouvait admettre que le coefficient de dilatation augmente proportionnellement avec la pression, on obtiendrait, en partant des deux déterminations expérimentales que je viens de citer :

	mm.	
Sous la pression de	0,760	$\alpha =$ 0,003670
	2,500	0,003695
	5,000	0,003731
	10,000	0,003802
	20,000	0,003945
	30,000	0,004087
	40,000	0,004228
	50,000	0,004371
	60,000	0,004513

Mais, évidemment, on ne peut pas pousser aussi loin une formule d'interpolation, quand les constantes n'ont été déterminées que par des expériences très-rapprochées. Quoique, dans une même série d'expériences, les températures θ varient peu, et que, par suite, l'incertitude qui reste sur le coefficient de dilatation de l'air sous diverses pressions exerce peu d'influence sur le calcul des pressions, j'ai pensé qu'il était utile de faire des expériences spéciales pour déterminer la dilatation de l'air sous hautes pressions. Je décrirai ces expériences plus loin.

Les erreurs qui proviennent de l'inexactitude de la loi de

Mariotte sont beaucoup plus considérables, et il est nécessaire de les corriger. Les expériences que j'ai décrites, t. XXI, page 329, rendent cette correction facile jusqu'à la pression de 30 atmosphères où j'ai pu les pousser. J'ai donné, t. XXI, page 420, une formule d'interpolation à l'aide de laquelle on peut calculer les pressions correspondantes à des volumes connus.

Soient

V_0 le volume de l'air à la pression de $1^m,000$ de mercure;
V_1 d° sous la pression P,

Posons

$$\frac{V_0}{V_1} = m, \qquad \frac{P}{1000} = x = m\left(\frac{r}{m}\right);$$

nous aurons

$$\frac{r}{m} = 1 - A(m-1) + B(m-1)^2,$$

dans laquelle

$$\text{Log } A = \bar{3},0435120, \qquad \text{Log } B = \bar{5},2873751.$$

Cette formule représente très-bien l'ensemble des déterminations qui ont été faites jusqu'à la pression de 30 atmosphères; mais peut-on s'en servir pour des pressions plus élevées? Cela est peu probable, d'après la nature de la courbe que représente cette formule, car c'est une parabole dont l'axe est parallèle aux ordonnées $\frac{r}{m}$. Pour l'abscisse $(m-1)$ égale à 0, on a l'ordonnée $\frac{r}{m} = 1$; pour $m - 1 = \frac{A}{2B} = 28,517$, l'ordonnée $\frac{r}{m}$ a une valeur minimum $= 0,984239$, c'est le sommet de la parabole; enfin la parabole coupe, de nouveau, l'axe des abscisses pour $m - 1 = 57,034$. Or, les expériences et les considérations que j'ai développées

(t. XXI, page 402 et suivantes) rendent la forme parabolique très-peu probable. J'ai préféré remplacer la formule parabolique par une formule exponentielle, dans laquelle l'ordonnée $\frac{r}{m}$ tend vers un minimum 0,9785656 qu'elle n'atteint qu'à l'infini.

Cette formule est

$$\frac{r}{m} = a + b\lambda^m.$$

Les constantes sont calculées sur les éléments suivants :

$$m = 1, \quad \frac{r}{m} = 1{,}000000,$$

$$m = 11, \quad \frac{r}{m} = 0{,}990884,$$

$$m = 21, \quad \frac{r}{m} = 0{,}985645.$$

On en déduit

$$a = 0{,}9785656$$
$$\text{Log } b = \bar{2},3551664$$
$$\text{Log } \lambda = \bar{1},9759444$$

Cette formule représente, aussi bien que la formule parabolique, l'ensemble de toutes les déterminations expérimentales du t. XXI, et je pense qu'elle peut s'étendre, sans erreur notable, beaucoup au delà des limites des expériences d'après lesquelles on a calculé les constantes.

Ainsi, nous avons la formule générale :

$$\frac{P}{1000} = m(a + b\lambda^m) = \frac{V_0}{V_1}\left(a + b\lambda^{\frac{V_0}{V_1}}\right).$$

Voyons maintenant comment cette formule peut s'appliquer à la question qui nous occupe.

Nous avons trouvé, lorsque nous admettions l'exactitude absolue de la loi de Mariotte :

$$V \frac{1 + k\theta}{1 + \alpha\theta} \cdot \frac{H_0 - l}{1000} = A.$$

Si $\theta = 0$ et $H_0 - l = 1000$, cette formule donne $V = A$.

Ainsi la constante A représente le volume que l'air comprimé occuperait à 0° et sous la pression de 1000^{mm}, si la loi de Mariotte était admissible. Prenons maintenant la loi de Mariotte corrigée ; soient

A′ le véritable volume qu'occuperait l'air à 0° et sous la pression de 1000^{mm};
V′ le volume qu'occuperait cet air à 0° et sous une pression quelconque x' ;
x' cette pression, qui doit être déterminée par la loi de Mariotte corrigée;
θ' et l' ont la même signification que ci-dessus :

on aura pour le rapport des pressions

$$r = \frac{x'}{1000},$$

et pour le rapport inverse des volumes à 0°,

$$m = \frac{A'(1 + \alpha\theta')}{V'(1 + k\theta')};$$

d'où

$$\frac{x'}{1000} = \frac{A'(1 + \alpha\theta')}{V'(1 + k\theta')} \left[a + b\lambda^{\frac{A'(1 + \alpha\theta')}{V'(1 + k\theta')}} \right].$$

Cette formule, qui nous servira pour calculer les forces élastiques de l'air comprimé dans le tube manométrique CD, contient la constante A′, laquelle exprime le volume exact de l'air à 0° et sous la pression de 1000^{mm}. Il est nécessaire de la déterminer par le calcul ; l'appareil ne permettait pas de l'obtenir directement par expérience, parce que le mercure n'apparaissait dans le tube manométrique que sous la pression de plusieurs atmosphères. Dans l'expérience comparative initiale, faite avec le manomètre à air comprimé et avec le manomètre à air libre, la force élastique *exacte* de

l'air dans le tube manométrique CD est $H_0 - l$, la température de cet air est θ, et son volume est V; on a donc

$$\frac{H_0 - l}{1000} = \frac{A'(1 + \alpha\theta)}{V(1 + k\theta)}\left[a + b\lambda^{\frac{A'(1 + \alpha\theta)}{V(1 + k\theta)}}\right].$$

C'est de cette équation que l'on déduira A'. Comme elle ne peut pas être résolue directement, on cherche sa valeur par la méthode des approximations successives. Posons, pour abréger :

$$\frac{H_0 - l}{1000} = r, \qquad \frac{A'(1 + \alpha\theta)}{V(1 + k\theta)} = m.$$

La formule ci-dessus prendra la forme

$$r = m(a + b\lambda^m);$$

d'où

$$m = \frac{r}{a + b\lambda^m}.$$

La quantité m est le rapport des deux volumes A' et V $\frac{1 + k\theta}{1 + \alpha\theta}$ correspondant aux pressions 1000 et $H_0 - l$.

Posons, dans le second membre, pour première approximation, $m_1 = r$; c'est admettre l'exactitude de la loi de Mariotte. Nous déduirons pour seconde approximation :

$$m_2 = \frac{r}{a + b\lambda^{m_1}}.$$

Remplaçant dans cette expression m_1 par m_2, tel qu'on vient de le trouver, on a

$$m_3 = \frac{r}{a + b\lambda^{m_2}},$$

et ainsi de suite.

Il est inutile de pousser plus loin que m_3, car m_3 ne diffère plus de m_2 que d'une unité dans la 7[e] décimale.

Avec cette valeur de m on calcule

$$A' = mV \frac{1 + k\theta}{1 + \alpha\theta}.$$

Comme la pression initiale $H_0 - l$ ne dépasse pas quelques mètres de mercure, A′ ne diffère pas beaucoup de A. Comme l'air atmosphérique se comprime un peu plus que ne l'exigerait la loi de Mariotte, A′ est toujours un peu plus grand que A.

Posons

$$a + b\lambda^{\frac{A'(1 + \alpha\theta)}{V(1 + k\theta)}} = \frac{1}{\varepsilon},$$

$\frac{1}{\varepsilon}$ étant une fraction qui s'approche beaucoup de l'unité, on a donc

$$\frac{H_0 - l}{1000} = \frac{A'(1 + \alpha\theta)}{V(1 + k\theta)} \cdot \frac{1}{\varepsilon};$$

mais on a aussi

$$\frac{H_0 - l}{1000} = \frac{A(1 + \alpha\theta)}{V(1 + k\theta)}.$$

Divisant ces équations l'une par l'autre, il vient

$$1 = \frac{A'}{A\varepsilon};$$

d'où $A' = A\varepsilon$, par suite $\log A' = \log A + \log \varepsilon$.

La force élastique x' de l'air comprimé, d'après la loi de Mariotte modifiée, est donnée par l'équation

$$\frac{x'}{1000} = \frac{A'(1 + \alpha\theta')}{V'(1 + k\theta')} \left[a + b\lambda^{\frac{A'(1 + \alpha\theta')}{V'(1 + k\theta')}}\right].$$

On a trouvé, précédemment, qu'en admettant la loi de Mariotte comme exacte,

$$\frac{x}{1000} = \frac{A(1 + \alpha\theta')}{V'(1 + k\theta')};$$

donc

$$x' = x\varepsilon\left[a + b\lambda^{\frac{x\varepsilon}{1000}}\right],$$

que l'on peut remplacer par

$$x' = x\varepsilon\left[a + b\lambda^{\frac{x}{1000}}\right],$$

parce que ε diffère très-peu de l'unité, et n'exerce pas d'influence appréciable dans la valeur du terme $b\lambda^{\frac{x\varepsilon}{1000}}$.

En résumé, pour déduire les forces élastiques de l'air, dans le manomètre à air comprimé, des volumes V′ observés, on commence par calculer les forces élastiques x, en les déduisant de la loi de Mariotte supposée rigoureuse pour l'air, d'après la formule

$$x = 1000 \cdot \frac{A(1 + \alpha\theta')}{V'(1 + k\theta')}.$$

La constante A étant donnée par la relation

$$A = V \cdot \frac{1 + k\theta}{1 + \alpha\theta} \cdot \frac{H_0 - l}{1000},$$

dans laquelle il n'entre que les données de l'expérience initiale.

La force élastique véritable x', en tenant compte de l'écart de la loi de Mariotte, se calcule ensuite à l'aide de la formule

$$x' = x\varepsilon\left[a + b\lambda^{\frac{x}{1000}}\right],$$

dans laquelle

$$\varepsilon = \frac{A'}{A}, \qquad \text{et} \quad A' = mV\,\frac{1 + k\theta}{1 + \alpha\theta}.$$

Pour les hautes pressions, x' diffère notablement de x;

ainsi cette différence dépasse 1 mètre pour une pression x de 60 mètres de mercure, c'est-à-dire de 80 atmosphères environ.

La force élastique F de la vapeur, dans l'appareil en fonte A, est alors

$$F = x' + l.$$

Il me reste à décrire divers appareils (*) que j'ai dû imaginer pour liquéfier les gaz, souvent en grande quantité, et en évitant de les altérer. J'indiquerai ensuite les méthodes à l'aide desquelles j'ai pu déterminer le coefficient de dilatation de l'air à pression constante, sous des pressions beaucoup plus considérables que celles que j'avais atteintes dans mes anciennes recherches.

Nouvelle pompe à piston mercuriel; appareils divers pour soumettre les gaz à de très-fortes compressions.

Les pompes foulantes à gaz que l'on emploie ordinairement dans les laboratoires ne peuvent pas servir pour opérer de très-fortes pressions. Plusieurs gaz ne peuvent pas être mis, impunément, en contact avec les graisses du piston à la haute température que développe la compression. J'ai fait construire une pompe *à piston mercuriel* qui évite cet inconvénient, et qui m'a rendu de grands services pour liquéfier les gaz en grandes quantités.

(*) Les divers appareils qui m'ont servi pour étudier les gaz sous de très-fortes pressions ont été construits par M. Delcuil. Je dois le remercier ici, publiquement, pour le soin et la persévérance dont il a fait preuve dans ce travail ingrat et difficile.

Cette pompe (planche IV, fig. 20) est en fonte de fer, coulée d'une seule pièce; elle se compose de deux corps de pompe parallèles, qui peuvent être juxta-posés si l'on veut, c'est-à-dire séparés seulement par une paroi. Le corps de pompe AB est seul alézé. Un piston en fer P, garni de cuir embouti, marche dans ce cylindre. Le corps de pompe CD est fermé par un couvercle en fonte *mn* portant deux ajutages sur lesquels on ajuste les soupapes, aspirante et foulante, S et S'. Les deux corps sont réunis par un canal horizontal CD, de même diamètre. Enfin, un plateau EF en fonte coulé sur le cylindre AB permet de fixer ce cylindre dans une position parfaitement verticale.

La pompe est montée sur le bâti de la pompe IJK (t. XXI, planche V), où elle remplace, exactement, l'un des trois corps en bronze qui forment cette pompe. Ainsi la tige du piston P (t. XXVI, planche IV, fig. 20) s'ajuste exactement sur la bielle du corps de bronze enlevé. L'arbre *oo'* des pompes est mis en jeu par une machine à vapeur. Lorsqu'on veut faire marcher la pompe à mercure isolément, on détache les bielles des deux pompes en bronze.

Le piston P est retiré du corps de pompe AB, et les deux soupapes S et S' ont été dévissées. On verse du mercure dans la pompe pour la remplir entièrement, puis on introduit le piston P dans le corps AB. Cette opération est nécessaire pour éviter qu'il ne reste de l'air sous le piston. Le piston étant descendu vers le milieu de sa course, on fixe la bielle sur l'arbre de couche, et on descend le piston jusqu'au bas de sa course; l'excédant du mercure se déverse par les tubulures du couvercle *mn*. On fait aller, plusieurs fois, la pompe à la main, pour s'assurer que le mercure fonctionne bien; il

doit remplir complétement le corps CD, quand le piston est au bas.

On ajuste maintenant les soupapes S, S', dont les couvercles, taraudés à vis, sont munis des tubes de cuivre SG, S'H. Le tube SG va prendre, par aspiration, le gaz dans le gazomètre, et la pompe refoule le gaz, par le tube S'H, dans le réservoir en fonte de la figure 16, auquel il communique par la tubulure ER, ou dans tout autre appareil où on veut le liquéfier. La pompe comprime le gaz avec une force irrésistible, et on peut liquéfier ainsi, en très-peu de temps, des quantités considérables de gaz, comme l'acide carbonique, le protoxyde d'azote, etc., etc., surtout si l'on enveloppe le récipient d'un mélange réfrigérant. Si l'on opère sur le gaz acide carbonique, ou sur tout autre gaz qui peut être mis, impunément, en contact avec les graisses des pistons, on abrége beaucoup le temps, en mettant en jeu, non-seulement la pompe à mercure, mais encore les deux autres pompes en bronze. Dans ce cas, les deux pompes en bronze puisent le gaz dans le gazomètre, le refoulent dans la boule U, planche V, t. XXI, et cette boule renvoie le gaz, comprimé à trois atmosphères, à la soupape aspirante S de la pompe à mercure. Comme le mouvement des pompes peut être réglé à volonté, on n'a pas besoin d'avoir de grands gazomètres à sa disposition. Une ou deux grandes cloches en verre suffisent parfaitement. On y fait arriver, d'une manière continue, le gaz venant des appareils de préparation, et on dirige le mouvement de la pompe de façon que le niveau de l'eau reste presque le même dans la cloche. Il est bien entendu que l'on dispose, entre la cloche et les pompes, les absorbeurs nécessaires pour purifier le gaz, et pour le priver de son

humidité. Ainsi, avec les précautions convenables, on liquéfie le gaz dans l'état de pureté, que les procédés actuels nous permettent d'obtenir.

Lorsqu'on veut préparer l'acide carbonique liquide, pour s'en servir seulement comme réfrigérant, ou pour des expériences qui doivent se renouveler souvent, il est plus commode de se servir d'un grand gazomètre pour accumuler le gaz, avant de le liquéfier. J'ai fait établir, dans mon laboratoire, un gazomètre en tôle de 1,500 litres de capacité environ, disposé comme les grands gazomètres des usines à gaz, mais avec un noyau intérieur pour réduire beaucoup la quantité d'eau qui sera en contact avec le gaz. On prépare le gaz carbonique à l'aide d'un grand flacon, rempli de pierre calcaire concassée, dans lequel arrive, d'une manière continue, de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau. La dissolution, épuisée d'acide, mais fortement chargée de chlorure de calcium, s'écoule également, d'une manière uniforme, par le bas du flacon, et se rend dans un récipient, où cette dissolution s'accumule. Le tube recourbé, qui amène la dissolution, plonge dans le liquide du réservoir de manière à fonctionner, à la fois, comme soupape de sûreté et comme régulateur. On connaît le volume de l'acide qui est nécessaire pour produire 1,500 litres d'acide carbonique, on le verse dans le grand vase qui doit alimenter l'appareil. Le dégagement de l'acide carbonique se fait pendant la nuit, sans que l'on ait besoin de s'en occuper.

Si l'acide carbonique est recueilli dans un appareil fermé, dont il doit ensuite se dégager sous la pression de l'atmosphère, comme cela se présentait, fréquemment, dans mes

expériences sur les chaleurs latentes des vapeurs, ou sur les effets calorifiques produits par la détente des gaz, on recueillait l'acide carbonique dans le gazomètre, et on le liquéfiait de nouveau par compression pour l'expérience suivante.

Lorsque le gaz que l'on veut liquéfier ne peut pas être facilement préparé en grande quantité, et qu'on ne peut pas le mettre en contact avec l'eau, je me sers de l'appareil représenté fig. 18, planche IV. Il se compose de deux cylindres accolés A et B, coulés en fonte d'une seule pièce. La base de ces cylindres est bien dressée et s'ajuste, à l'aide de boulons et de mastic au minium, sur une plaque de fonte *ab*, munie d'un appendice *cdo* venu de la même fonte. Deux canaux forés *ef*, *gh* établissent la communication des deux cylindres, par l'intermédiaire du robinet à trois voies R. Sur la calotte de chacun des cylindres on a ajusté une pièce en fonte, à trois branches *ikl*, *i'k'l'*. La tubulure *k'* porte un entonnoir en fonte V ; la tubulure *k* est simplement cylindrique ; les tubulures *i*, *l*, *i'*, *l'*, sont taraudées à vis, et peuvent recevoir, à l'aide d'ajutages semblables à celui qui est représenté par la figure 17, un tube en cuivre à paroi épaisse, ou un fil tubulaire en platine.

Pour fixer les idées, je supposerai que l'on veut se servir de l'appareil pour essayer de liquéfier un des gaz qui ont résisté à la liquéfaction jusqu'ici. Dans ce cas, on ajuste à la tubulure *l* un fil tubulaire en platine *lmn*, qui descend dans le tube de verre C où l'on veut recueillir le gaz liquéfié. La jonction hermétique du fil de platine avec le tube de verre se fait avec une tubulure en fer F, semblable à la tubulure *srt* de notre manomètre à air comprimé (fig. 16). Le tube de verre est fermé à son extrémité ; on peut le placer dans un mélange réfri-

gérant, ou même l'envelopper d'acide carbonique solide.

L'appareil étant ajusté, on met le robinet R dans la situation 2, fig. 19, les robinets r, r' dans la position 3, fig. 19. On verse du mercure par l'entonnoir V dans les cylindres A, B, jusqu'à ce que le mercure se déverse par la tubulure k. Les deux cylindres sont alors complétement remplis de mercure; on tourne le robinet r dans la position 1, fig. 19, et, à l'aide d'un caoutchouc, on met la tubulure k en communication avec l'appareil qui dégage le gaz que l'on veut comprimer. On tourne le robinet R vers la position 4, fig. 19, et on fait couler le mercure aussi lentement qu'on veut. Quand le cylindre B est rempli de gaz, on met le robinet r dans la position 4, fig. 19, et on ramène le robinet R dans la position 2, fig. 19. Le mercure du cylindre A pénètre dans le cylindre B; il est remplacé par du mercure qui vient de l'entonnoir V. On met alors le robinet r' dans la position 4, fig. 19, et on comprime de l'air dans le cylindre A avec la pompe foulante à mercure que j'ai décrite page 553, et qui communique avec la tubulure l'. Quelques coups de piston suffisent pour donner au gaz une très-forte compression dans le cylindre B, et, si le tube de verre C est enveloppé d'acide carbonique solide, on a réalisé les conditions les plus favorables à la liquéfaction. Pour obtenir le maximum de compression avec notre pompe à mercure qui est mue par une machine à vapeur, on adapte, sur le tube métallique qui communique de la pompe à la tubulure l', un tube à robinet qui permet de faire sortir l'air comprimé dans le cylindre A. Pendant que la machine fonctionne, on ouvre partiellement ce robinet, pour que la très-forte compression de l'air n'empêche pas la machine de prendre une grande vitesse.

On ferme alors subitement le robinet, la pompe exerce, par suite de la vitesse acquise, une pression presque irrésistible. On augmente encore considérablement cette pression, en alimentant la soupape aspirante de la pompe à mercure par de l'air à 15 ou 20 atmosphères, que l'on a préalablement comprimé dans un réservoir spécial.

On peut aussi refouler, à l'aide de la pompe, du mercure dans le cylindre A ; dans ce cas on surmonte la soupape aspirante S d'un réservoir en fonte rempli de mercure, et l'appareil revient à celui que j'ai décrit, t. XXI, page 555, note. Mais il est indispensable dans ce cas de donner une plus grande section aux soupapes S et S'. Avec cette disposition, on a l'avantage de juger de la compression par la quantité de mercure prise par la pompe.

L'acide carbonique et le protoxyde d'azote se liquéfient facilement avec cet appareil. Je n'ai fait jusqu'ici que quelques essais infructueux pour liquéfier l'oxygène, parce que le tube de verre a toujours éclaté avant que la compression fût suffisante pour opérer la liquéfaction. Je me propose de faire de nouvelles expériences, l'hiver prochain, dans des conditions plus favorables.

On peut également exercer de très-fortes pressions sur le mercure du cylindre A, en remplaçant l'action de la pompe par celle de l'acide carbonique liquéfié dans un appareil Thilorier. L'acide carbonique liquide est recueilli dans un tube de fer forgé qui sert de réservoir, et que l'on peut mettre en communication avec la tubulure *l'*, par l'intermédiaire d'un tube de cuivre rouge. Pour obtenir le maximum de compression, on placera les cylindres A et B, ainsi que le réservoir à acide carbonique, dans un bain d'eau ou

d'huile, dont on élève la température, à volonté, avec une lampe à gaz placée dessous.

Enfin, quand les cylindres A et B n'ont pas une grande capacité, et que l'on veut se servir seulement de l'appareil pour essayer de liquéfier un gaz, on peut produire une énorme compression à l'aide d'une réaction chimique dégageant un gaz fixe, et que l'on réalise dans l'appareil clos. Le plus simple est de placer au fond du tube en fer forgé dont je viens de parler, un morceau de sodium, puis de l'eau, et de mettre rapidement ce tube en communication avec la tubulure de l'appareil. L'hydrogène qui se dégage comprime le mercure du cylindre A, et par suite le gaz du cylindre B; la pression peut devenir énorme, parce qu'au besoin on chauffe le tube pour activer la décomposition de l'eau par le sodium, ou l'on fait agir sur ce métal une dissolution acide qui détermine la décomposition de l'eau malgré l'énorme pression sous laquelle elle doit s'effectuer. On juge, approximativement, de la pression par la quantité de sodium que l'on a introduite dans le tube.

L'appareil de la figure 18 a été conçu principalement pour comprimer fortement, ou même pour liquéfier, un gaz dans un récipient W, de plus grande capacité que le tube en verre C de la figure 18. Je l'ai fait construire pour liquéfier une quantité, à peu près connue, de gaz dans un récipient métallique devant fonctionner ensuite dans un calorimètre. Dans ce cas, le récipient W communique avec le tube C de la figure 18 par un fil tubulaire en platine. Le tube C ne sert que pour faire connaître le moment où, pendant la compression, le mercure remplit complétement ce cylindre. Le récipient W est plongé dans un

mélange réfrigérant de glace et de chlorure de calcium cristallisé, quand on veut y liquéfier le gaz. On commence par faire fonctionner l'appareil absolument comme nous l'avons dit page 558, et l'on arrête la pompe au moment où le mercure commence à s'écouler par l'extrémité *n* du fil tubulaire de platine *lmn*. On tourne alors les robinets *r* et *r'* dans la situation 3, fig. 19; on intercepte ainsi le récipient W qui conserve son gaz comprimé, et l'air refoulé par la pompe dans le cylindre A s'échappe par le robinet *r'*. On remet la tubulure *k* en communication avec l'appareil qui dégage le gaz, et l'on remplit de gaz le cylindre B, en faisant écouler le mercure qu'il contient, par le robinet R mis dans la position 1, fig. 19. Enfin, on reverse le mercure écoulé dans le cylindre A par l'entonnoir V, et l'appareil est disposé pour comprimer, à l'aide de la pompe foulante à mercure, une nouvelle dose de gaz dans le récipient W. Il est clair que ces condensations successives peuvent se renouveler autant que l'on veut.

On abrégerait l'opération en comprimant préalablement le gaz dans le cylindre B.

Dans les laboratoires où l'on n'a pas à sa disposition une pompe à piston mercuriel et une machine à vapeur pour la mettre en mouvement, on peut néanmoins se servir de l'appareil fig. 18 pour comprimer les gaz très-fortement. Dans ce cas, on condensera le gaz, à l'aide d'une pompe à main, dans le réservoir B sous 5 à 10 atmosphères, ce réservoir étant à une température aussi basse que possible; puis on mettra la tubulure *l'* du cylindre A en communication avec un réservoir rempli d'acide carbonique liquide. On pourra augmenter considérablement la pression en chauffant, simul-

tanément, le système des cylindres A et B et le réservoir contenant l'acide carbonique liquide.

Appareil pour comparer les compressibilités des divers gaz.

Les expériences que j'ai faites en 1845 sur la compressibilité de l'air atmosphérique, de l'hydrogène et du gaz acide carbonique, n'ont pas été poussées au delà de 30 atmosphères, parce que mon manomètre à air libre ne me permettait pas d'aller plus loin. Cependant, dans les expériences que j'ai à décrire sur les forces élastiques des vapeurs, j'ai eu à mesurer, sur le manomètre à air comprimé, des pressions beaucoup plus considérables, et pour déduire, des observations de ce manomètre, les forces élastiques de l'air comprimé qu'il contient, il faut connaître la loi de compressibilité de l'air jusqu'à 100 atmosphères environ. L'impossibilité dans laquelle je me trouvais d'établir un manomètre à mercure ayant au moins 75 mètres de hauteur, m'a décidé à ne chercher que les compressibilités relatives de l'air et du gaz hydrogène depuis 30 atmosphères jusqu'à 100; l'appareil représenté fig. 2*b*, planche IV, a été construit pour cet objet.

Il se compose d'un vase cylindrique en fonte épaisse ABCD, sur le fond duquel on visse un tube en fer forgé MN, muni d'un robinet R. La base supérieure du vase ABCD porte trois tubulures H, F et G. La tubulure centrale est munie d'un robinet R'; les tubulures H et G sont traversées par un fil tubulaire en platine qui y est scellé, hermétiquement, par le système d'ajutage, que j'ai décrit (page 537) pour le manomètre à air comprimé de la figure 16. Chacun de ces deux fils tubulaires en platine est mastiqué, à l'aide de l'ajustage en fer *srt* de la figure 16, dans l'orifice inférieur d'un tube en cristal,

complétement semblable à celui qui constitue le tube manométrique CD de la figure 16. Ainsi, deux tubes manométriques sont placés, parallèlement l'un à l'autre, sur une planche verticale, et communiquent par le bas avec le vase en fonte ABCD, par l'intermédiaire de fils tubulaires en platine qui descendent jusque vers le fond du vase. Les orifices supérieurs de ces tubes sont mastiqués dans des tubulures en acier, garnies, chacune, d'un robinet en acier, très-bien travaillé.

On remplit le tube MN d'acide carbonique liquide, que l'on prend au réservoir de l'appareil Thilorier, ou qui provient de la compression du gaz par la pompe. Pour faire ce remplissage, on dévisse le tube MN en E; quand il est chargé d'acide carbonique liquide, on ferme le robinet R, et on rajuste de nouveau le tube sur le vase en fonte ABCD; enfin, on remplit le vase de mercure aux trois quarts.

On dessèche complétement, à l'aide de la machine pneumatique, les parois des tubes manométriques, et, dans une première série d'expériences, on introduit dans chacun d'eux, par le robinet supérieur, de l'air atmosphérique sous la pression ordinaire, ou sous haute pression à l'aide d'une pompe foulante. On ouvre le robinet R, la force élastique de l'acide carbonique s'exerce, par le tube EI, sur le mercure du vase, et comprime le gaz dans les deux tubes manométriques.

L'appareil est disposé dans une cuve, que l'on remplit avec un mélange réfrigérant, ou avec de l'eau que l'on peut porter, successivement, à des températures de plus en plus élevées. L'air atmosphérique est donc comprimé, dans les deux manomètres, par la force élastique que l'acide carbonique possède à la température du bain, diminué pour chacun d'eux de la hauteur de la colonne de mercure soulevée. On aura

soin de ne faire les mesures comparatives qu'au moment où les ménisques mercuriels seront parfaitement stationnaires.

Il est facile, d'ailleurs, soit au commencement, soit à la fin des expériences, de déterminer sur l'appareil lui-même un point de départ, pour calculer les pressions des manomètres à air comprimé. Au commencement des expériences, on fait communiquer la tubulure F avec le grand manomètre à air libre, puis, ouvrant avec précaution le robinet R, on fait passer dans le vase ABCD la quantité d'acide carbonique nécessaire pour faire voir le mercure dans le bas des tubes manométriques, et pour pouvoir mesurer exactement la force élastique dans le réservoir ABCD avec le manomètre à air libre. On peut faire ainsi une série de comparaisons directes des manomètres à air comprimé et du manomètre à air libre, jusqu'à ce que la pression soit trop forte pour être mesurée sur ce dernier manomètre.

Après cette série d'expériences faites avec les deux manomètres remplis d'air atmosphérique, et qui donne une comparaison précise des divisions et du jaugeage en capacité des deux tubes manométriques, on procède à la comparaison de la compressibilité de l'hydrogène avec celle de l'air atmosphérique. On remplit l'un des tubes manométriques d'air sec, le second de gaz hydrogène, sensiblement sous la même pression. Par le procédé que je viens de décrire, on fait la comparaison des manomètres à gaz comprimés avec le manomètre à air libre jusqu'à la plus haute pression que celui-ci puisse mesurer; puis on continue l'observation simultanée des manomètres à gaz comprimés sous de plus fortes pressions, en élevant la température du bain dans lequel l'appareil en fonte est plongé.

Je me bornerai, pour le moment, à cette description de

l'appareil, que j'ai cru nécessaire de donner ici parce que l'appareil est gravé sur la planche IV faisant partie de ce volume. Les résultats des expériences ne pourront être donnés que dans le volume suivant.

Coefficient de dilatation de l'air sous diverses pressions.

J'ai démontré par mes expériences (t. XXI, page 119) que :

1° Lorsque le coefficient de dilatation de l'air est déduit, au moyen du calcul, des changements de force élastique que subit un même volume de gaz, porté de 0° à 100°, sa valeur est 0,3665 ;

2° Lorsqu'on déduit ce coefficient des changements de volume que subit un même volume de gaz, porté de 0° à 100°, sa force élastique restant constante, sa valeur est un peu plus forte, savoir : 0,3670 ;

3° Le coefficient de dilatation de l'air est d'autant plus grand que la densité du gaz est plus considérable : ainsi, quand la dilatation est calculée d'après l'augmentation de force élastique que le même volume de gaz subit, en passant de 0° à 100°, son volume restant constant, on a trouvé (t. XXI, page 110) :

Pression du gaz à 0°. mm	($1 + 100\,\alpha$.)
109,72	1,36482
174,36	1,36513
266,06	1,36542
374,67	1,36587
375,23	1,36572
760,00	1,36650
1678,40	1,36760
1692,53	1,36800
2144,18	1,36894
3655,56	1,37091

Si, au contraire, on mesure directement le changement de volume du gaz, sa pression étant la même à 0° et à 100°, on a trouvé (t. XXI, page 115) :

Pression du gaz à 0°.	(1 + 100 α.)
760 mm	1,36706
2525	1,36944
2620	1,36964

L'augmentation du coefficient de dilatation avec la pression est ici plus rapide que quand le volume du gaz reste constant et que l'on mesure les forces élastiques. La raison en est que l'air atmosphérique ne présente pas le même écart de la loi de Mariotte à 100° et à 0°.

Dans notre manomètre à air comprimé, la température de l'air change quelquefois, pendant la durée d'une série d'expériences, de 4 à 5° : il est donc nécessaire, pour déduire le poids de cette même quantité d'air correspondant aux volumes observés, de ramener, par le calcul, ces volumes à ce qu'ils seraient si la température n'avait pas changé, ou, plus simplement, de ramener tous ces volumes à 0°. Pour cela, il est nécessaire de connaître, sous les diverses pressions, les dilatations que l'air éprouve par une même variation de température pendant que sa pression reste constante ; en d'autres termes, nous avons besoin de connaître le second genre de coefficient de dilatation, *le coefficient de dilatation réelle avec pression constante.* Mes anciennes expériences ont été faites dans des appareils en verre, et il ne m'a pas été possible de pousser les expériences au delà de 4 atmosphères. Or, pour notre manomètre à air comprimé, il faudrait connaître le coefficient de dilatation jusqu'à 100 atmosphères.

Je vais décrire les expériences que j'ai faites pour déter-

miner, au moins très-approximativement, ce coefficient de dilatation sous des pressions élevées.

Méthode des pesées.

Deux cylindres en laiton épais A, B (pl. IV, fig. 21), que l'on a cherché à rendre aussi identiques que possible, en volume extérieur et en capacité, sont garnis de cercles extérieurs en laiton pour leur donner plus de résistance, et se terminent par des tubes en cuivre, de très-petite section, munis de robinets r, r'. Un troisième cylindre V, rempli de gros fragments de chlorure de calcium fondus, porte un ajutage à trois branches *abcd*. Les robinets r, r' des cylindres A, B se fixent, par des joints coniques, sur les branches *bc* et *bd* de l'ajutage. La pompe foulante à mercure comprime, à volonté, l'air dans les trois récipients V, A et B, par la tubulure *cf* montée sur le récipient V.

Toutes les précautions nécessaires pour dessécher complétement les récipients A et B ayant été prises, on entoure le récipient A de glace fondante, et l'on dispose le récipient B dans un vase, au milieu de la vapeur provenant de l'eau en ébullition. On comprime l'air dans les récipients V, A et B, puis on ferme le robinet R. Au bout du temps nécessaire pour que l'équilibre de pression soit établi dans tout l'appareil, on ferme, *simultanément*, les deux robinets r et r'. Les récipients A et B renferment, tous deux, de l'air sous la pression inconnue x; mais le récipient A est à 0°, et le récipient B est à la température T de la vapeur de l'eau en ébullition sous la pression atmosphérique H. Soient :

β le coefficient de dilatation de l'air, sous la pression constante x;
k le coefficient de dilatation cubique du laiton, $k = 0{,}0000566$;
d le poids du centimètre cube d'air à 0° et sous la pression de 1000mm;
V et V' les capacités à 0° des réservoirs A et B, déterminées par les pesées de l'eau qui les remplit;
p et p' les poids de l'air qui remplit les récipients A et B, au moment de la fermeture des robinets r et r';

nous aurons :

$$(1)\qquad Vd\,\frac{x}{1000} = p,$$

$$(2)\qquad V'd\,\frac{x}{1000}\,\frac{1 + kT}{1 + \beta T} = p';$$

x est nécessairement le même dans les deux équations; mais il y a ici une erreur dans l'expression de la densité. En écrivant ainsi les densités, nous supposons, implicitement, que l'air s'écarte de la loi de Mariotte de la même manière à 0° et à 100°. Le coefficient de dilatation que l'on déduira de ces deux équations sera nécessairement affecté de cette erreur, ou, plus exactement, ce cofficient renfermera implicitement la variation que la compressibilité du gaz subit de 0° à 100°, comme cela arrive d'ailleurs réellement dans la dilatation d'un gaz qui conserve la même pression.

Des équations (1) et (2) on déduit :

$$1 + \beta T = \frac{p}{p'}\,\frac{V'}{V}\,(1 + kT).$$

La pression inconnue x, à laquelle se rapporte le coefficient de dilatation trouvé, sera donnée par l'équation (1); on lui fera subir, au besoin, la correction due à l'inexactitude de la loi de Mariotte.

Les poids p et p' de l'air contenu dans les récipients A et B doivent être déterminés avec des précautions spéciales. Les

deux récipients A et B sont attachés sous les deux plateaux de la balance; comme ils ont sensiblement le même volume, ils déplacent le même volume d'air, et l'on n'a pas à tenir compte, dans les pesées, du poids de l'air déplacé. Lorsque l'équilibre est établi, on détache le récipient B, on laisse échapper l'excès d'air qu'il contient, et l'on fait le vide aussi parfait que possible avec la machine pneumatique. Admettons qu'il reste de l'air avec une force élastique h', et que la température extérieure soit t, le poids de l'air resté dans le récipient B sera

$$V' \frac{1 + kt}{1 + \alpha t} \cdot 0,0012932 \cdot \frac{h'}{760} = q'.$$

Le récipient est remis sur la balance; pour rétablir l'équilibre, il faut ajouter un poids π'; on a donc

$$p' = \pi' + q'.$$

Le récipient B restant accroché sous le plateau de la balance, on détache le récipient A, et l'on y fait le vide. Soit h la force élastique de l'air resté, on aura pour le poids de cet air :

$$V \frac{1 + kt}{1 + \alpha t} \cdot 0,0012932 \cdot \frac{h}{760} = q.$$

A étant replacé sur la balance, un poids π rétablira l'équilibre, et alors on aura

$$p = \pi + q.$$

Nous supposons que les deux récipients A et B subissent la même augmentation de capacité sous une même pression intérieure, bien que l'un soit à 0° et l'autre à 100°; cette hypothèse n'est pas parfaitement exacte, car Wertheim a montré que l'élasticité des corps change sensiblement avec la température. Mais la variation est trop petite pour exercer

une influence sur la valeur du coefficient de dilatation de l'air.

Il est utile de faire remarquer que cette méthode, pour déterminer les coefficients de dilatation des gaz à pression constante par les pesées, présente un grand avantage sur le procédé que j'ai employé dans mes anciennes expériences (t. XXI, page 59). Pour ces dernières, il fallait mesurer, avec beaucoup de précision, les pressions auxquelles la même quantité de gaz est soumise, successivement, à 0° et à 100°, ces pressions pouvant difficilement être rendues identiques, surtout quand elles sont considérables; tandis que, dans notre méthode actuelle des pesées, la pression est nécessairement la même pour le gaz à 0° et à 100°, et l'on n'a pas besoin de la connaître pour le calcul du coefficient de dilatation.

Les capacités des deux réservoirs A et B ont été déterminées par le poids de l'eau qui les remplit, à une température connue; on a eu soin, par l'emploi de la machine pneumatique, qu'aucune bulle d'air ne pût rester adhérente aux parois intérieures.

Poids de l'eau à 21°,32 qui remplit le réservoir A

1118gr,377

Poids de l'eau, à son maximum de densité, qui remplit A

1119gr,058

Poids de l'eau à 22°,68 qui remplit le réservoir B

1114gr,644

Poids de l'eau, à son maximum de densité, remplissant B

1115gr,579

On a donc

$$V = 1119{,}058 \qquad V' = 1115{,}579$$
$$k = 0{,}0000566$$

α, coefficient de dilatation de l'air, sous très-faible pression,

$$\alpha = 0{,}003660$$

Voici le tableau des expériences qui ont été faites ainsi :

H	T	POIDS DE L'AIR dans LES RÉCIPIENTS.		FORCES ÉLASTIQUES DE L'AIR.			$1 + 100\,\delta$
		B	A	x	x'	x''	
mm 756,36	° 99,866	gr. 5,3675	gr. 7,3452	mm 3857,50	mm 3844,30	mm 3842,30	1,37242
758,39	99,941	9,0901	12,4806	6554,40	6515,30	6521,80	1,37668
754,54	99,799	14,4531	19,8589	10429,30	10335,40	10344,40	1,37825
755,00	99,816	14,6595	20,1436	10578,80	10482,40	10492,60	1,37826
755,13	99,821	15,2018	20,9129	10982,80	10879,70	10881,50	1,37984
754,43	90,795	16,1102	22,1654	11640,60	11526,20	11530,30	1,38012
752,18	99,712	17,5597	24,1423	12678,80	12558,40	12565,00	1,37042
756,10	99,856	17,9543	24,7000	12971,70	12833,20	12852,20	1,37974
754,86	90,811	19,8893	27,4475	14414,60	14248,50	14235,40	1,38422

x' est la force élastique de l'air dans les deux récipients, telle qu'on la déduit de l'équation (1), page 568, en admettant l'exactitude de la loi de Mariotte;

x' est la force élastique x, corrigée de l'inexactitude de la loi de Mariotte d'après la formule de la page 552;

x'' est la force élastique que l'on déduirait de l'équation (2), page 568, qui s'applique à l'air chauffé, en admettant, à la fois, que l'air suit rigoureusement la loi de Mariotte

à 100°, et que sa dilatation de 0° à 100° est constamment 0,367, quelle que soit la pression.

Les forces élastiques de l'air n'ont pas été poussées au delà de 19 atmosphères dans ces expériences; l'appareil permettait d'aller plus loin, mais il m'aurait fallu consacrer beaucoup de temps à la suite de ces recherches. J'ai préféré traiter plus tard cette question avec toute l'étendue qu'elle comporte.

Si l'on compare les valeurs du coefficient de dilatation de l'air sous diverses pressions, données par ces expériences, avec celles que j'ai calculées (page 546), en admettant que le coefficient de dilatation croît proportionnellement à la pression, on reconnaît que la dilatation croît moins rapidement, et qu'il est même probable qu'elle converge vers un maximum qu'elle ne peut pas dépasser. Une formule à une seule exponentielle convient très-bien pour représenter des variations de ce genre. Posons $1 + 100\delta = C$, et désignant par x la force élastique du gaz exprimée en mètres de mercure, nous admettrons

$$C = a + b\alpha^x.$$

Pour calculer les constantes, nous partirons des données suivantes :

$$x = 0 \qquad C = 1{,}3658$$
$$x' = 7{,}2 \qquad C' = 1{,}3764$$
$$x'' = 14{,}4 \qquad C'' = 1{,}3830$$

On en tire

$$a = 1{,}4114540$$
$$\text{Log } b = \bar{2}{,}6575773$$
$$\text{Log } \alpha = \bar{1}{,}9850131$$

et la formule est

$$C = a - b\alpha^x$$

La table suivante a été calculée d'après cette formule.

$x =$ 0 mètres	C = 1,36600	$x =$ 20 mètres	C = 1,38866
1	1,36754	25	1,39227
2	1,36903	30	1,39531
3	1,37047	35	1,39787
4	1,37186	40	1,40002
5	1,37320	45	1,40183
6	1,37450	50	1,40336
7	1,37575	55	1,40464
8	1,37697	60	1,40572
9	1,37814	65	1,40663
10	2,37927	70	1,40789
11	1,38036	75	1,40804
12	1,38141	80	1,40860
13	1,38243	85	1,40904
14	1,38342	90	1,40942
15	1,38437	95	1,40974
16	1,38529	100	1,41001
17	1,38617	...	....
18	1,38703	∞	1,41145
19	1,38786		

Ainsi, d'après la formule que nous venons de calculer sur des expériences où les pressions n'ont pas dépassé 20 atmosphères, le maximum de dilatation de l'air, de 0° à 100°, serait 0,4115, et l'on serait déjà très-près de cette limite pour l'air sous la pression de 100 mètres de mercure, c'est-à-dire sous 130 atmosphères. Il est possible que cette limite soit plus grande en réalité, parce que nous ne pouvons pas répondre de l'exactitude de la formule à une si grande distance de son dernier point fixe.

C'est dans cette table que j'ai pris les coefficients de dilatation de l'air pour le calcul des forces élastiques d'après les données du manomètre à air comprimé (page 546). Je suis

obligé de l'appliquer à des pressions qui dépassent celles que j'ai atteintes dans mes expériences sur les dilatations; mais je ne pense pas qu'il puisse en résulter une erreur notable, parce que les températures ont varié très-peu dans notre manomètre à air comprimé pendant une même série, et que d'ailleurs l'expérience démontre que l'accroissement du coefficient de dilatation devient d'autant moins rapide que la pression est plus élevée.

Cette méthode, par les pesées, peut servir pour tous les gaz; elle donne, à la fois :

1° La densité du gaz, à 0° et à 100°, sous les diverses pressions; on reconnaît donc, immédiatement, si l'on peut se servir de cette densité pour en déduire la formule chimique du gaz, quand celui-ci est composé;

2° Les lois de la compressibilité, à 0° et 100°, en comparant entre elles les pesées de l'air qui remplit, sous les diverses pressions, le récipient B constamment placé dans la glace fondante, et les pesées de l'air dans le récipient A qui est toujours maintenu à 100°; ou simplement par la comparaison des valeurs de x, de x' et de x'' dans le tableau de la page 571;

3° Enfin, le ballon B étant toujours dans la glace fondante, on place le récipient A dans un bain d'eau que l'on porte, successivement, à une température parfaitement stationnaire de 25°, 50°, 75°, 100°, et l'on détermine, sous chacune de ces températures constantes, le poids du gaz qui remplit le récipient A sous les diverses pressions. On reconnaît ainsi si les thermomètres à gaz, qui fonctionnent ici comme de véritables thermomètres à poids, marchent d'accord entre eux, quand ils sont chargés d'un même gaz, mais

sous des pressions différentes. En d'autres termes, on reconnaît si la dilatation du gaz est absolument régulière entre 0° et 100°, lorsque les températures sont mesurées sur le thermomètre à air défini, ainsi que je l'ai dit (t. XXI, page 259).

L'étude de ces diverses questions est du plus haut intérêt pour la théorie mécanique des fluides élastiques, mais elle exige des expériences longues et pénibles, que je ne pouvais pas entreprendre en ce moment. Je me suis borné à faire quelques expériences sur le gaz acide carbonique, dont le coefficient de dilatation augmente avec la pression beaucoup plus rapidement que celui de l'air atmosphérique (t. XXI, pages 112 et 117).

Le tableau suivant renferme les résultats des expériences que j'ai faites sur l'acide carbonique.

H	T	POIDS DU GAZ dans LES RÉCIPIENTS.		FORCES ÉLASTIQUES DU GAZ.			$1 + 100\delta$
		B	A	x	x'	x''	
mm	°	gr.	gr.	mm	mm	mm	
761,49	100,055	8,9606	12,5112	4297,00	4167,70	4209,20	1,39956
762,45	100,090	9,2250	12,8914	4427,50	4289,50	4333,90	1,40061
760,56	100,020	15,1491	21,4977	7383,40	6965,70	7115,60	1,42269
759,11	99,967	17,3859	24,7132	8487,70	7926,80	8165,10	1,42519
754,18	99,786	18,2046	26,1433	8978,90	8347,50	8545,50	1,44064
762,37	100,087	18,6994	26,8813	9232,40	8562,90	8784,80	1,44081
762,28	100,084	26,1209	68,7228	13299,30	11866,30	12271,40	1,48577

La dilatation réelle de l'acide carbonique augmente donc rapidement avec la pression, et le maximum de cette dilatation, s'il existe, est beaucoup plus grand que celui de l'air.

Méthode des volumes.

Pour déterminer les dilatations des gaz par les pesées, on est obligé de se servir de récipients d'assez grande capacité, afin d'avoir la sensibilité nécessaire. Mais on peut aussi déterminer, par le calcul, les poids du gaz qui remplissent le même espace à 0° et à 100°, sous une même pression, si l'on mesure, avec précision, les volumes que ces poids de gaz occupent, à une température connue et sous la pression de l'atmosphère; dans ce cas on peut se servir de récipients beaucoup plus petits.

L'appareil de la figure 21 peut également servir dans ce cas; je remplace seulement les gros récipients en laiton par deux tubes en cristal A et B, de 25 centimètres de longueur, et de 10 à 15 millimètres de diamètre intérieur. L'épaisseur de paroi est de 1 1/2 millimètre environ; cette épaisseur est suffisante pour que les tubes résistent à de très-fortes pressions quand le verre est de bonne qualité et bien recuit. Chacun de ces petits réservoirs en verre (fig. 22) est terminé par un tube capillaire en cristal, à l'extrémité duquel on a mastiqué, très-solidement, un robinet en acier *r* terminé par un ajutage conique, à l'aide duquel on peut le fixer hermétiquement sur les tubulures *c* et *d* du réservoir V.

Les deux récipients A et B ont été pris sur le même tube de cristal. Avant d'y ajuster la tubulure à robinet *r*, on a déterminé exactement leur capacité à 0° par le poids du mercure qui les remplit, et leur coefficient de dilatation cubique par le poids du mercure qui en sort quand la température est portée de 0° à 100°.

Un appareil manométrique *abcd*, fig. 23, complète le système; il sert à mesurer exactement le volume qu'occupe l'air plus ou moins comprimé de chacun des récipients A, B, quand on le laisse se détendre sous la pression de l'atmosphère. Ce manomètre se compose d'un tube mesureur *ab*, d'un diamètre plus ou moins considérable, suivant la capacité des récipients A, B que l'on emploie, et suivant les pressions plus ou moins élevées auxquelles on portera l'air dans ces récipients, et d'un second tube *cd*, qui sert à la mesure de la force élastique de l'air recueilli dans le mesureur. Ces deux tubes sont divisés en millimètres; ils sont mastiqués dans les deux tubulures d'une pièce en fonte, munie d'un robinet à trois voies R, et semblable à celles qui sont appliquées à mes autres manomètres. Cette pièce en fonte est vissée, elle-même, sur une plaque carrée en fonte *mn*, supportée par trois pieds munis de vis calantes V. Le tube mesureur se termine par un tube capillaire recourbé, muni d'une tubulure en acier, sur laquelle on ajuste, à l'aide d'un collier de serrage, les tubulures à robinet des récipients A et B. Enfin, un grand manchon de verre CD, mastiqué dans une gorge annulaire, pratiquée sur une plaque de fonte qui peut se fixer à vis sur la plaque du support à trois pieds, permet de maintenir le manomètre dans un bain d'eau, dont on connaît exactement la température.

L'exactitude des divisions métriques des deux tubes, et le raccord de leurs échelles, ont été établis préalablement par des mesures au cathétomètre, avant que le manchon soit mis en place, et l'on a fait un jaugeage très-précis du tube mesureur par des pesées de mercure, en suivant le procédé décrit (note au bas de la page 539).

Les récipients A et B sont ajustés sur les tubulures *c*, *d* du réservoir V; A est enveloppé de glace fondante, et B est disposé au milieu de la vapeur qui s'échappe de l'eau en ébullition. On comprime de l'air sec dans le réservoir V, et dans les récipients A et B. On ferme le robinet du réservoir V, puis, après quelque temps et simultanément, les robinets *r*, *r'* des deux récipients en verre. Le manomètre de jaugeage étant complétement rempli de mercure, on y adapte le récipient A, et l'on ouvre doucement le robinet *r*. L'air comprimé de A s'échappe dans le mesureur, dont on fait écouler le mercure par le robinet R. L'écoulement du mercure doit continuer jusqu'à ce que ce liquide soit de niveau dans les deux tubes du manomètre. On enveloppe le récipient A de glace, afin de connaître exactement la température de l'air qui y reste.

Soient

V la capacité du récipient A à 0°;
v le volume occupé dans le tube mesureur par l'air sorti de A;
t la température de l'eau du manchon;
H la force élastique de l'air répandu dans le récipient A et dans le mesureur;
d le poids du centimètre cube d'air à 0° et sous la pression de 1 mètre de mercure;
α le coefficient de dilatation de l'air sous la pression de l'atmosphère;
x la pression égale, mais inconnue, de l'air dans les deux récipients, au moment où l'on a fermé simultanément les robinets *r* et *r'*;
e le coefficient d'élasticité cubique du récipient A pour un changement de pression de 1 mètre de mercure;

nous aurons pour l'expression du poids de l'air qui remplit le récipient A à 0° et sous la pression *x*:

$$Vd(1 + ex)\,\frac{x}{1000},$$

et pour le poids de la même quantité d'air quand elle occupe, sous la pression H, le volume V à 0°, plus le volume v à la température t :

$$\left(V + v\,\frac{1 + kt}{1 + \alpha t}\right) d\,\frac{H}{1000};$$

on a donc

$$V(1 + ex)\,x = \left(V + v\,\frac{1 + kt}{1 + \alpha t}\right) H. \qquad (1)$$

On opère sur le récipient B exactement comme nous l'avons fait sur le tube A ; si nous désignons par V', v', H', t', e', les quantités qui étaient exprimées, pour A, par V, v, H, t, e, enfin par β le coefficient de dilatation de l'air sous la pression x, nous aurons pour le poids de l'air qui remplit le récipient B à la température T et sous la pression x :

$$V'(1 + e'x)\,\frac{x}{1000}\,\frac{1 + kT}{1 + \beta T}\,d,$$

et pour le poids de la même quantité d'air occupant, sous la pression H', le volume V à 0° plus le volume v' à la température t',

$$\left(V' + v'\,\frac{1 + kt'}{1 + \alpha t'}\right)\frac{H'}{1000};$$

on a donc

$$V(1 + e'x)x\,\frac{1 + kT}{1 + \beta T} = \left(V' + v'\,\frac{1 + kt'}{1 + \alpha t'}\right) H'. \qquad (2)$$

Si l'on divise (1) par (2), on obtient

$$\frac{1 + \beta T}{1 + kT} = \frac{H}{H'}\cdot\frac{V'}{V}\cdot\frac{1 + e'x}{1 + ex}\,\frac{V + v\,\dfrac{1 + kt}{1 + \alpha t}}{V' + v'\,\dfrac{1 + kt'}{1 + \alpha t'}}.$$

On tire 6 de cette équation qui ne renferme plus x, quand on peut négliger les différences des quantités très-petites e et e'.

La valeur de x est d'ailleurs donnée par l'équation (1).

Nouveau manomètre à air comprimé pour mesurer les très-hautes pressions.

Nous voyons que, dans cette expérience, le récipient A exerce véritablement les fonctions d'un manomètre, et c'est certainement, pour les très-hautes pressions, le manomètre à la fois le plus précis et le plus simple de tous ceux qui ont été proposés jusqu'à ce jour. Il exige seulement que les appareils dans lesquels on exerce la compression soient en communication avec une atmosphère d'air comprimé sous la même pression. Cette circonstance se présente dans toutes mes expériences, car, sans elle, on ne peut pas obtenir une pression stable, qui est seule susceptible d'une mesure précise.

Je propose donc d'employer, pour la mesure des hautes pressions, un simple tube ab (fig. 24) en laiton ou en fer forgé, terminé à ses deux extrémités par deux tubulures capillaires, munies des robinets r et r'. Par le robinet r, le tube ab communique avec l'atmosphère artificielle dont on veut mesurer la pression; par le robinet r', qui est à trois voies, on peut faire communiquer le tube ab avec un manomètre mesureur ABCD.

Lorsque l'appareil est en expérience, le robinet r est ouvert, et le tube ab est toujours enveloppé de glace fondante; on met le robinet r' dans la position 3, fig. 19. Le tube ab est

rempli d'air à 0° sous la pression que l'on veut déterminer, mais il n'y a pas communication avec le mesureur, lequel, dans cette position du robinet r', communique avec l'atmosphère par la tubulure e. Le mesureur peut alors être rempli complétement de mercure.

Lorsqu'on veut mesurer la pression, on ferme le robinet r, et on tourne le robinet r' dans la position 4, fig. 19; l'air comprimé du tube ab s'étend alors dans le mesureur, et en faisant écouler convenablement le mercure par le robinet inférieur R du manomètre, on peut mesurer exactement le volume de l'air sorti du tube ab, quand il a pris la force élastique de l'atmosphère extérieure, ou toute autre peu élevée, que l'on puisse mesurer exactement à l'aide du cathétomètre.

L'appareil reste constamment en place, et peut servir à autant de mesures successives que l'on veut. Il porte, en lui-même, tous les moyens nécessaires pour reconnaître si les robinets fonctionnent bien.

Acide sulfureux SO^2.

L'acide sulfureux liquide a été préparé par les procédés connus. Afin d'être certain qu'il ne renfermât pas d'acide sulfureux hydraté, on l'a agité fréquemment avec de l'acide sulfurique concentré, et on l'a soumis à une nouvelle distillation en faisant passer sa vapeur sur de la ponce imbibée d'acide sulfurique.

Les tensions de vapeur de l'acide sulfureux aux diverses

températures ont été déterminées, successivement, par la méthode statique et par la méthode dynamique.

Pour la première méthode, l'acide sulfureux liquide, préalablement refroidi dans un mélange réfrigérant, a été introduit dans le réservoir *ab* de l'appareil, planche IV, figures 1 et 2, décrit page 441. On a versé ensuite une certaine quantité de mercure par le tube *cf*, pour empêcher le contact de l'acide liquide avec le mastic du robinet *r*. Ce robinet ayant été fermé, on a versé un peu de mercure dans le manomètre *mn*, et comme la température du laboratoire était supérieure à 0°, l'acide sulfureux n'a pas tardé à distiller; sa vapeur traversait le mercure du manomètre et chassait complétement l'air de l'appareil. On a arrêté la distillation en augmentant la pression par une plus grande quantité de mercure versée dans le manomètre. Enfin, la pièce à robinet *r'* ayant été mastiquée sur le tube manométrique *mn*, afin de pouvoir établir, au besoin, la communication avec le réservoir à air comprimé, on a commencé les expériences. Le réservoir *ab* a été maintenu d'abord dans de la glace fondante, puis dans un mélange réfrigérant de glace et de chlorure de calcium cristallisé, dont on changeait successivement la température, en rendant celle-ci aussi constante que possible au moment des observations. Le manomètre est alors à la température de l'air ambiant, laquelle est toujours très-supérieure à celle du mélange réfrigérant. Enfin, pour les températures supérieures à 0°, on plaçait tout l'appareil, le manomètre compris, dans la grande cuve à glace EFGH, et l'on opérait comme il a été dit page 342. Les séries 1 et 2 ont été obtenues de cette manière.

PREMIÈRE SÉRIE (février 1853).

Les points sont marqués 1 *s* sur la courbe qui représente les forces élastiques de la vapeur, et également 1 *s* sur celle qui donne les Log $\frac{F}{760}$

Températures. N° 52.	Forces élastiques	Log $\frac{F}{760}$
0°	1170,47	0,1875578
— 26,22	348,35	
— 26,86	337,23	
— 27,03	333,90	
— 27,33	331,08	
— 27,50	328,28	
— 27,63	325,56	
— 27,21	332,82	
— 18,74	501,04	
— 18,52	515,87	
— 18,25	520,49	
— 13,48	648,61	
— 13,27	654,15	
— 10,34	745,75	— 0,0082203
— 10,55	739,96	
— 10,48	745,50	
— 8,97	792,46	0,0181638
+ 1,35	1228,81	0,2086676
+ 1,43	1231,31	0,2095503
— 4,16	979,42	0,1101554
— 5,74	912,33	0,0793384
— 5,76	912,17	
— 7,61	842,30	0,0446532
+ 4,56	1393,87	0,2634180
+ 2,48	1286,57	0,2286299
+ 9,54	1698,23	0,3491752
+ 13,36	1953,17	0,4099331
+ 21,35	2594,82	0,5332903
+ 30,12	3497,02	0,6628820
3,56	1338,74	0,2458697

Températures. N° 52.	Forces élastiques.	Log $\frac{F}{760}$
+ 21,31	2593,10	0,5330057
+ 37,15	4344,89	0,7571662

DEUXIÈME SÉRIE (février 1853).

Les points sont marqués 2 s sur la courbe de la planche.

Températures. N° 52.	Forces élastiques.	Log $\frac{F}{760}$
— 30,24	318,69	
— 30,11	318,05	
— 30,11	318,99	
— 29,45	324,80	
— 24,88	394,40	
— 22,02	444,89	
— 13,37	647,12	
— 10,31	745,92	— 0,0081213
0	1164,58	0,1853632
+ 9,64	1707,18	0,3514708
+ 20,78	2532,01	0,5226501
+ 30,22	3495,17	0,6626584
+ 39,18	4752,27	0,7960902
+ 48,66	6195,91	0,9122908

Les points de la deuxième série sont notablement plus haut que ceux de la première; cela me fait craindre qu'il ne soit resté un peu d'air dans l'appareil pour les expériences de la deuxième série.

Les températures d'ébullition de l'acide sulfureux ont été déterminées avec l'appareil, planche IV, fig. 7. Le récipient de vapeur IH est entouré d'un mélange réfrigérant de glace et de chlorure de calcium cristallisé, pour faire revenir à la chaudière l'acide sulfureux condensé. Il est im-

portant de ne marquer les températures d'ébullition que quand celles-ci sont au-dessus de la température de l'air ambiant; autrement la vapeur dans laquelle plonge le réservoir du thermomètre se suréchaufferait par l'air ambiant, et l'on noterait pour l'ébullition une température inexacte, qui ne se rapporterait pas à de la vapeur saturée.

TROISIÈME SÉRIE (mars 1853).

Les points sont marqués 3 *s* sur la courbe des (log F — log 760).

Températures de la vapeur. (N° 50)	(N° 8)	Pressions sous lesquelles l'ébullition a lieu :	(log F — log 760).
°		mm	
+ 6,55	»	1485,30	0,2910006
+ 19,70	»	2454,50	0,5091494
+ 29,94	+ 29,95	3403,25	0,6510866
»	+ 37,59	4326,89	0,7553633
»	+ 45,26	5427,30	0,8537702
»	+ 49,46	6112,88	0,9054337
»	+ 62,52	8662,18	1,0568146

Lorsque le thermomètre plonge dans la vapeur, on ne peut pas déterminer, par cette méthode, des températures d'ébullition inférieures à celles de l'air ambiant (page 346). Mais j'espérais qu'en plongeant le réservoir du thermomètre dans le liquide, je parviendrais à mesurer exactement les températures d'ébullition sous de très-faibles pressions, et par conséquent que je pourrais obtenir les forces élastiques des vapeurs fournies par les liquides très-volatils, à des températures très-inférieures à celles que nous obtenons dans nos mélanges réfrigérants. Mais cet espoir a été trompé pour l'acide sulfureux; voici la disposition de l'appareil que j'avais adoptée, et pour lequel j'employais le thermomètre à air, afin de pouvoir mesurer des températures très-basses :

Une cloche en verre AB (planche IV, fig. 14) est mastiquée dans une tubulure en laiton *mn*, qui porte trois tubulures *a*, *b*, *c*. Dans la tubulure centrale *b* est mastiqué le tube capillaire qui termine le réservoir V du thermomètre à air. Un fil tubulaire en platine *bde* fait communiquer le réservoir V avec l'appareil manométrique CD ; la disposition du thermomètre à air est d'ailleurs semblable à celle que j'ai décrite, page 501.

La tubulure *c*, qui est munie d'un robinet *r*, porte un tube en cuivre *cf* qui descend jusqu'au fond de la cloche AB, et débouche au-dessous du réservoir V du thermomètre à air.

La tubulure *a* est formée par un tube de large calibre, qui communique par le tube *gh* avec un manomètre à mercure indiquant la pression sous laquelle l'ébullition a lieu, et par le tube *ikl* avec deux grands flacons tubulés M, N, remplis d'éponge mouillée d'une dissolution alcaline pour absorber le gaz sulfureux, et finalement, par le tube *op*, avec un réservoir dans lequel on amène l'air à une pression aussi faible que l'on veut. Les tubes qui joignent ces diverses parties de l'appareil ont de grandes sections, afin de ne pas offrir de résistance au passage du gaz.

Un réservoir X renferme une dissolution étendue d'ammoniaque caustique, que l'on peut faire tomber plus ou moins rapidement sur les éponges des flacons M et N, en ouvrant convenablement les robinets *q* et *q'*.

Pour remplir la cloche AB d'acide sulfureux liquide, on plonge cette cloche dans un mélange réfrigérant de glace et de chlorure de calcium cristallisé, puis on y amène, par la tubulure *rcf* un courant de gaz acide sulfureux produit par

la réaction du cuivre sur l'acide sulfurique concentré, et bien desséché par son passage à travers un flacon rempli de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique. On remplit la cloche presque complétement d'acide sulfureux liquide avant de commencer les expériences.

Le réservoir du thermomètre à air est ainsi complétement plongé dans l'acide sulfureux liquide, et doit en donner exactement la température. On devait donc s'attendre à trouver ce thermomètre parfaitement stationnaire, lorsqu'on maintenait dans l'appareil une pression constante et toujours inférieure à la pression de l'atmosphère. Mais il n'en est rien; l'ébullition de l'acide sulfureux est extrêmement irrégulière; elle se fait par saccades et avec de violents soubresauts; le thermomètre varie à chaque instant, et il montre souvent des températures supérieures de plusieurs degrés à celles qui, d'après la méthode statique, correspondent à la force élastique qui comprime le liquide dans l'appareil.

Dans les premières expériences que j'ai faites avec cet appareil, j'avais placé quelques bouts de fil de platine dans la cloche AB, mais je n'avais pas fait descendre encore le tube en cuivre *cf* jusqu'au fond de la cloche AB. Le thermomètre à air marquait toujours une température très-supérieure à celle qui correspondait à la force élastique, et je ne parvenais à produire l'ébullition qu'en frappant violemment la cloche avec une règle de bois; il se formait alors des soubresauts, avec des coups secs, aussi forts que ceux du marteau d'eau. Le thermomètre baissait, mais ne s'arrêtait nulle part; il remontait aussitôt que l'on cessait d'ébranler l'appareil. Les mêmes effets se produisaient quand, pour activer l'ébullition, je plongeais la partie inférieure de

la cloche AB dans une capsule remplie d'eau, dont j'élevais successivement la température.

Dans de pareilles conditions, on ne pouvait pas avoir confiance dans les observations. Lorsque l'appareil communiquait librement avec l'atmosphère, le thermomètre à air variait de — 10° à — 7°; les variations étaient encore plus grandes sous de faibles pressions. Quoi qu'il en soit, voici les observations que j'ai inscrites comme étant celles qui pouvaient inspirer le plus de confiance :

T	F
°	mm
— 43,66	115,82
— 26,10	314,72
— 21,58	404,95
— 10,37	648,24
— 8,80	771,67

En portant sur la planche des courbes graphiques les points qui correspondent à ces coordonnées, on voit qu'ils n'appartiennent pas à une courbe continue, et de plus qu'ils sont beaucoup au-dessus de la courbe déduite des observations qui ont été obtenues par la méthode statique.

J'espérais obtenir des résultats plus certains, en ajoutant à la tubulure *cr* le tube en cuivre *cf* qui plonge jusqu'au fond du liquide, et en maintenant le bas de la cloche AB dans de l'eau dont j'élevais successivement la température. L'appareil étant en équilibre avec l'atmosphère, je faisais communiquer la tubulure *cr* avec un flacon rempli d'air sec, faiblement comprimé. En ouvrant avec précaution le robinet *r*, je faisais passer des bulles d'air, très-espacées, à travers l'acide sulfureux liquide; ces bulles agitaient le liquide et détruisaient la cohésion; le thermomètre descendait d'abord,

puis s'arrêtait à un état presque stationnaire. J'ai trouvé ainsi — 9°,07 pour la température d'ébullition de l'acide sulfureux sous la pression de 771mm,68. Mais il est probable que cette température est encore trop élevée, car, en augmentant le nombre des bulles d'air qui passaient dans le même temps, le thermomètre s'abaissait de nouveau. Lorsque les bulles traversaient le liquide d'une manière presque continue, le thermomètre marquait — 10°,87. Mais cette température peut être inférieure à celle pour laquelle la force élastique de l'acide sulfureux est de 771mm,68; car l'air, traversant vivement l'acide liquide, en vaporise une grande quantité sans se saturer, et la chaleur enlevée par la vaporisation peut être plus grande que celle qui traverse les parois de la cloche. S'il en est ainsi, la température du liquide descend au-dessous du point d'ébullition normale correspondant à la pression qui existe dans l'appareil. L'emploi des bulles d'air a l'avantage de détruire, au moins partiellement, la cohésion du liquide, mais il amène d'autres causes d'incertitude.

Je n'ai pas réussi, non plus, à régulariser le phénomène, en mettant dans la cloche de la tournure et même de la limaille de cuivre. Je donnerai ici quelques observations que j'ai faites ainsi sous de faibles pressions, mais je ne leur accorde pas de confiance.

T	F
°	mm
— 27,77	128,2
— 26,70	129,4
— 22,96	261,2
— 16,69	508,2

Si l'on compare ces observations avec celles qui ont été

obtenues par la méthode statique, on voit que toutes les températures sont encore beaucoup trop élevées.

J'ai calculé pour l'acide sulfureux une formule à deux exponentielles :

$$\log F = a + b\alpha^t + c\beta^t.$$

Les données que j'ai prises sur la courbe graphique construite d'après les observations sont les suivantes :

$$T_0 = -28^{\circ},0 \qquad F_0 = 320^{mm},0$$
$$T_1 = -5,5 \qquad F_1 = 927,0$$
$$T_2 = +17,0 \qquad F_2 = 2217,25$$
$$T_3 = 39,5 \qquad F_3 = 4600,60$$
$$T_4 = 62,0 \qquad F_4 = 8547,00$$

On en déduit pour les constantes de la formule :

$$a = 5,6663790$$
$$b = -3,0146890 \qquad \log b = 0,4792425$$
$$c = -0,1465400 \qquad \log c = \bar{1},1659562$$
$$\log \alpha = 1,9972989$$
$$\log \beta = \bar{1},98729002$$
$$t = T + 28$$

La table suivante a été calculée d'après cette formule :

Températures.	Forces élastiques de la vapeur.	$\log \frac{F}{760}$
— 30°	287,47	
— 25	373,79	
— 20	479,46	
— 15	607,90	
— 10	762,49	0,0014214
— 5	946,90	0,0954914
0	1165,06	0,1855344
+ 5	1421,14	0,2718224
+ 10	1719,55	0,3546004
+ 15	2064,90	0,4340874
20	2462,05	0,5104842
25	2915,97	0,5839699

Températures.	Forces élastiques de la vapeur.	$\text{Log}\ \frac{F}{760}$
30	3431,80	0,6547083
35	4014,78	0,7228483
40	4670,23	0,7885244
45	5403,52	0,8518632
50	6220,01	0,9129773
55	7125,02	0,9719727
60	8123,80	1,0289457
65	9221,40	1,0839834

La courbe de la planche V a été construite d'après les éléments de cette table; on reconnaît qu'elle représente, d'une manière satisfaisante, les expériences de la première et de la troisième série.

Éther méthylique C^2H^6O.

L'éther méthylique a été préparé en chauffant un mélange de une partie d'esprit de bois et de quatre parties d'acide sulfurique concentré; les gaz traversaient une dissolution faible de potasse qui avait pour but de retenir la vapeur d'esprit de bois entraînée et la plus grande partie des acides sulfureux et carbonique, puis une éprouvette remplie de pierre ponce imbibée d'une dissolution concentrée de potasse, enfin un tube en U rempli de fragments de potasse caustique. Le gaz, ainsi épuré, se rendait dans le réservoir A de l'appareil de la figure 8, planche IV, lequel plongeait dans un mélange réfrigérant de glace et de chlorure de calcium cristallisé. L'éther méthylique s'y condense complétement sans qu'on ait besoin de le soumettre à une pression plus forte que celle de l'atmosphère; mais

je n'ai pas réussi à obtenir ainsi l'éther complétement pur, bien que l'esprit de bois ait été soumis, préalablement, à plusieurs distillations fractionnées. A la fin de mes expériences sur les forces élastiques de l'éther méthylique, j'ai laissé échapper, spontanément, cet éther, à l'état de gaz, en ouvrant le robinet; mais il est resté dans le récipient une petite quantité (1 ou 2 centièmes de la masse totale) d'un liquide éthéré volatil, qui provenait, probablement, de la réaction de l'acide sulfurique sur les essences qui accompagnent toujours l'esprit de bois du commerce. Je ne pense pas, cependant, que la présence de cette petite quantité de substance étrangère ait influencé, notablement, les forces élastiques.

Températures du thermomètre à mercure.	Forces élastiques de la vapeur.	$\log \frac{F}{760}$
°	mm	
— 29,87	552,89	»
— 27,05	657,26	»
— 23,35	766,19	0,0035229
— 21,32	834,09	0,0403993
— 18,48	939,07	0,0918844
— 15,90	1039,30	0,1359273
— 14,74	1094,87	0,1585494
— 11,17	1253,56	0,2173318
— 6,05	1513,70	0,2992262
— 3,77	1640,39	0,3341336
— 1,57	1763,00	0,3654387
0	1878,34	0,3929607
+ 0,84	1926,15	0,4038765
1,72	1995,78	0,4192991
6,45	2352,91	0,4907917
13,82	2937,59	0,5871777
22,70	3834,83	0,7929325
31,94	5105,39	0,8272154

J'ai calculé pour l'éther méthylique, une formule à une

seule exponentielle, pour laquelle j'ai admis les données suivantes :

$$T_0 = -20^\circ \qquad F_0 = 882{,}0^{mm}$$
$$T_1 = +6 \qquad F_1 = 2305{,}76$$
$$T_2 = +32 \qquad F_2 = 5021{,}27$$

Les constantes de la formule sont alors :

$$a = 5{,}2032543$$
$$b = -2{,}2577857 \qquad \text{Log}\, b = 0{,}3536827$$
$$\text{Log}\,\alpha = \bar{1}{,}9965861$$
$$T = t + 20$$

Cette formule donne la table suivante :

Températures du thermomètre à mercure.	Forces élastiques de la vapeur.	$\text{Log}\,\frac{F}{760}$
°	mm	
— 30	576,54	»
— 25	716,08	»
— 20	882,00	0,0646550
— 15	1077,67	0,1516737
— 10	1306,63	0,2353388
— 5	1572,51	0,3157787
0	1879,02	0,3931189
+ 5	2229,93	0,4674777
10	2628,97	0,5389612
15	3079,80	0,6077087
20	3586,01	0,6737977
25	4151,00	0,7373389
30	4777,99	0,7984312

La courbe graphique de la planche V, construite d'après cette table, s'éloigne peu des points marqués *w*, qui sont donnés par les observations directes ; la plus grande divergence se présente pour la plus basse température — 29°,87.

Ether méthylchlorhydrique $C^2H^6Cl^2$.

L'éther méthylchlorhydrique a été préparé en chauffant, dans un ballon, deux parties en poids de sel marin avec un mélange de une partie d'esprit de bois et de trois parties d'acide sulfurique concentré. Le gaz traversait un flacon renfermant une dissolution faible de potasse, puis une éprouvette remplie de fragments de potasse caustique, enfin il se rendait dans le récipient A de l'appareil (figure 8), qui plongeait dans un mélange réfrigérant de glace et de chlorure de calcium cristallisé. La liquéfaction du gaz méthylchlorhydrique s'y opère très-facilement. Pour reconnaître la pureté du liquide qui avait servi aux opérations, j'ai ouvert le robinet *r* de l'appareil à la fin des expériences, et j'ai laissé le gaz se dégager, spontanément, à la température ambiante; il n'est resté dans l'appareil qu'une trace d'une substance moins volatile. Il est probable, d'après cela, que l'éther méthylchlorhydrique approchait beaucoup de la pureté parfaite.

Températures du thermomètre à mercure.	Forces élastiques de la vapeur.	$\text{Log}\ \frac{F}{760}$
°	mm	
— 29,70	585,67	»
— 26,77	663,38	»
— 24,84	722,76	»
— 22,95	785,30	0,0142220
— 21,78	823,89	0,0350556
— 19,51	902,75	0,0747539
— 14,29	1124,15	0,1700109
— 11,12	1265,33	0,2213902
— 8,02	1418,64	0,2710587
— 4,39	1614,33	0,3271788
0	1898,65	0,3976314
+ 4,56	2235,68	0,4685961

Températures du thermomètre à mercure.	Forces élastiques de la vapeur.	$\text{Log}\ \frac{F}{760}$
°	mm	
10,78	2742,84	0,5573869
16,59	3258,91	0,6322587
23,09	3967,76	0,7177318
30,53	5060,66	0,8233936
34,80	5653,65	0,8715154

Voici les données, prises sur la courbe graphique provisoire, qui m'ont servi à calculer les constantes d'une formule à une seule exponentielle :

$$T_0 = -30^\circ \qquad F_0 = 578^{mm},99$$
$$T_1 = 0 \qquad F_1 = 1891,00$$
$$T_2 = 30 \qquad F_2 = 4940,47$$

Les constantes sont alors :

$$a = 5,4884600$$
$$b = -2,7257704 \qquad \text{Log}\ b = 0,4354900$$
$$\text{Log}\ \alpha = \bar{1},9969750$$
$$t = T + 30$$

La formule donne ensuite la table suivante :

Températures du thermomètre à mercure.	Forces élastiques de la vapeur.	$\text{Log}\ \frac{F}{750}$
°	mm	
− 30	578,99	»
− 25	717,76	»
− 20	883,25	0,0652694
− 15	1079,20	0,1522879
− 10	1309,61	0,2363271
− 5	1578,70	0,3174906
0	1891,00	0,3958764
+ 5	2251,08	0,4715786
10	2663,81	0,5445902
15	3134,10	0,6152991

Températures du thermomètre à mercure.	Forces élastiques de la vapeur.	$\text{Log} \frac{F}{760}$
20°	3666,95 mm	0,6834915
25	4267,40	0,7493500
30	4940,46	0,8129593
35	5691,08	0,8743812

La courbe graphique de la planche V a été construite d'après cette table; les points fournis par les observations directes sont marqués x. La courbe chemine entre ces points, qui sont tantôt un peu au-dessus, tantôt un peu au-dessous.

Les courbes des forces élastiques des deux éthers méthylique et méthylchlorhydrique se superposent presque complétement.

Ammoniaque Az^2H^6.

On a dégagé le gaz ammoniac en faisant bouillir une dissolution aqueuse concentrée d'ammoniaque sur de la chaux vive, qui devait retenir les dernières traces d'acide carbonique. Le gaz se rendait dans un premier flacon bien refroidi, qui condensait la plus grande partie de l'eau entraînée, puis dans un second flacon rempli de fragments de chaux sodée pour retenir les dernières traces d'eau. Le gaz était ensuite aspiré par une pompe qui le refoulait dans l'appareil destiné aux expériences sur les forces élastiques de l'ammoniaque liquide. Cet appareil est semblable à celui qui a servi pour la détermination des tensions de l'acide sulfureux (pl. IV, fig. 8). Le réservoir A communique avec l'appareil

manométrique *cdef*, qui renferme déjà une certaine quantité de mercure ; le tube capillaire *ab* est muni d'un robinet *r* en acier, lequel communique par le tube *gh* avec la pompe foulante. Le réservoir A renferme, lui-même, une petite quantité de mercure. A mesure que le gaz ammoniac se dégage, la pompe le refoule dans le réservoir A par le robinet *r*, et l'excès de gaz s'échappe à travers le mercure du manomètre. Quand on suppose que l'air a été complétement chassé de l'appareil, on entoure le réservoir A d'un mélange réfrigérant, et on ajoute dans le manomètre *cdef* assez de mercure pour que le mercure soulevé dans le tube *ef* corresponde à la pression de plusieurs atmosphères. Le gaz, refoulé par la pompe, se liquéfie alors dans le réservoir A. Lorsque celui-ci est plein, aux deux tiers, d'ammoniaque liquide, on ferme le robinet *r*, et on retire, pendant quelque temps, le mélange réfrigérant qui environnait le réservoir A. L'ammoniaque ne tarde pas à bouillir, et le gaz qui se dégage traverse le mercure du manomètre *cdef* ; les dernières traces d'air qui pouvaient encore exister dans l'appareil sont ainsi expulsées. La petite quantité de mercure que l'on a mis préalablement dans le réservoir A remplit le tube capillaire *ab*, et empêche l'ammoniaque liquide de venir au contact du mastic qui relie le robinet *r*, et de le corroder. On remet ensuite le réservoir A dans un mélange réfrigérant, dont on règle la température, comme il a été dit précédemment. En un mot, on conduit toute l'expérience ainsi que je l'ai dit pour l'acide sulfureux.

J'ai fait trois séries d'expériences sur l'ammoniaque liquide ; chaque fois, l'ammoniaque provenait d'une nouvelle préparation.

PREMIÈRE SÉRIE (janvier 1858).

Les points sont marqués 1 *t* sur les courbes de la planche V.

Températures.	Forces élastiques de la vapeur.	$\log \frac{F}{760}$
°	mm	
0	3207,70	0,6253801
0	3212,66	0,6260566
0	3207,48	0,6254000
0	3214,73	0,6263269
0	3198,44	0,6241192
— 18,03	1524,92	0,3024278
— 16,79	1614,86	0,3273320
— 16,58	1630,47	0,3315072
— 13,09	1900,37	0,3980314
— 12,15	1980,87	0,4160490
+ 3,97	3615,65	0,6773788
+ 4,72	3812,09	0,7003507

Les expériences n'ont pas été poussees plus loin, parce qu'une fuite s'est déclarée dans le manomètre. Les expériences dans la glace fondante ont été faites à de longs intervalles de temps, et en faisant varier beaucoup l'espace occupé par le gaz dans le tube manométrique *cd*. On a voulu s'assurer ainsi qu'il ne restait pas d'air dans l'appareil. On a reconnu également, dans ces expériences faites à une température constante, qu'il faut attendre assez longtemps avant de faire les mesures, lorsqu'on fait varier beaucoup l'espace occupé par la vapeur. Cela tient à ce que l'ammoniaque a une grande capacité calorifique et une grande chaleur latente de vaporisation; un temps assez long est nécessaire pour que le liquide se mette en équilibre de température avec le milieu ambiant.

DEUXIÈME SÉRIE (février 1858).

Les points sont marqués 2 t sur les courbes.

Températures.	Forces élastiques.	$\log \frac{F}{760}$
°	mm	
— 30,96	838,41	0,0426377
— 31,37	823,59	0,0348975
— 31,48	815,09	0,0303920
— 27,36	1006,71	0,1220907
— 27,47	1002,91	0,1204440
— 22,71	1244,47	0,2141813
— 22,60	1251,71	0,2166867
— 18,37	1518,19	0,3005154
— 18,35	1513,53	0,2991688
— 10,42	2119,44	0,4453993
— 10,52	2133,78	0,4483401
0	3203,66	0,6248382
0	3206,68	0,6252447
+ 6,93	4139,96	0,7361763
7,32	4199,74	0,7424047
7,34	4198,12	0,7422392
8,45	4368,87	0,7595585
11,42	4835,82	0,8036547
13,52	5335,26	0,8463452
18,15	6134,92	0,9069930
19,29	6399,12	0,9253053
19,29	6382,70	0,9241908
25,35	7676,26	1,0043383
32,70	9569,56	1,1000530

Le réservoir A de l'appareil a été enveloppé d'acide carbonique solide, que l'on a dû renouveler plusieurs fois pour obtenir une force élastique sensiblement constante de la vapeur. On a eu ainsi :

$$T = -78^{\circ},2 \qquad F = 240^{mm},05$$

J'ai essayé de déterminer les températures d'ébullition de l'ammoniaque sous de très-faibles pressions, mais je n'ai pas été plus heureux que pour l'acide sulfureux. Je me suis servi de l'appareil (pl. IV, fig. 7), dont le tube *uv*, qui contient ordinairement le thermomètre à mercure, avait été remplacé par une tubulure dans laquelle je mastiquais le tube capillaire du thermomètre à air. Le réservoir de ce thermomètre descendait jusqu'au fond de la cornue. J'interposais, entre le tube LM de l'appareil et le réservoir à air, le système des flacons tubulés M, N de la figure 14. Enfin, je mouillais les éponges des flacons M, N avec une dissolution faible d'acide chlorhydrique. La cornue étant plongée dans un mélange réfrigérant, j'y liquéfiais le gaz ammoniac par compression.

L'ébullition de l'ammoniaque sous faible pression a été aussi irrégulière dans cet appareil que celle de l'acide sulfureux, bien que j'eusse introduit dans la cornue un grand nombre de fils de fer très-fins. Le thermomètre à air entièrement plongé dans le liquide variait continuellement, et il indiquait toujours des températures très-supérieures à celles qui correspondent aux pressions d'après les expériences faites par la méthode statique. On a trouvé, en effet :

T	F
— 18°	788,34
— 36,52	520,00

Les erreurs sont encore plus grandes ici que pour l'acide sulfureux.

J'ai calculé pour les forces élastiques de l'ammoniaque une formule à une seule exponentielle,

$$\text{Log } F = a + b\alpha^t,$$

en partant des données suivantes, fournies par les series 1 et 2 :

$$T_0 = -31{,}0^\circ \qquad F_0 = 834{,}86^{mm}$$
$$T_1 = +1{,}0 \qquad F_1 = 3321{,}34$$
$$T_2 = +33{,}0 \qquad F_2 = 9651{,}90$$

On en déduit pour les valeurs des constantes :

$$a = 5{,}5582714$$
$$b = -2{,}6366578 \qquad \text{Log } b = 0{,}4210538$$
$$\text{Log } \alpha = \bar{1}{,}9964978$$
$$t = T + 31$$

La table suivante des forces élastiques de l'ammoniaque a été calculée sur cette formule :

T	F	Log $\frac{F}{760}$
-40°	$528{,}61^{mm}$	$-0{,}1576762$
-35	684,19	$-0{,}0456362$
-30	876,58	$+0{,}0619772$
-25	1112,12	0,1653366
-20	1397,74	0,2646117
-15	1740,91	0,3599646
-10	2149,52	0,4515288
-5	2632,25	0,5395128
0	3162,87	0,6192678
$+5$	3854,47	0,7051506
10	4612,19	0,7830935
15	5479,86	0,8579557
20	6467,00	0,9298878
25	7581,16	0,9989218
30	8832,20	1,0652552
35	10227,54	1,1289678
40	11776,42	1,1901998

Les points donnés par les deux séries d'expériences se placent, presque exactement, sur la courbe graphique construite d'après les éléments de ce tableau.

TROISIÈME SÉRIE.

Les points sont marqués 3 *t* sur les courbes de la planche V.

Pour déterminer les forces élastiques de la vapeur d'ammoniaque dans une plus grande étendue des températures que je n'avais pu le faire dans les précédentes séries, je me suis servi de l'appareil en fonte, planche IV, fig. 16 et 17, dont j'ai décrit le fonctionnement (page 541). On a observé, à la fois, le manomètre à air comprimé et le manomètre à air libre pour les températures basses; on a obtenu ainsi un certain nombre de comparaisons, de chacune desquelles on pouvait déduire le point de départ du manomètre à air comprimé. Il est nécessaire de connaître ce point de départ avec une grande précision, parce qu'il entre ensuite dans le calcul des forces élastiques que l'on déduit de l'observation du manomètre à air comprimé.

Pressions mesurées sur le manomètre à air libre.

Températures.	Forces élastiques.	Log $\frac{F}{760}$
°	mm	mm
— 25,70	1117,74	0,1675273
— 25,84	1097,21	0,1594762
— 23,92	1187,30	0,1937469
— 18,31	1518,70	0,3006584
— 18,10	1529,90	0,3038494
— 16,17	1669,95	0,3418900
— 13,51	1867,93	0,3905470

On fait sortir de l'appareil une portion du gaz, pour constater, par les nouvelles déterminations, si l'appareil ne renfermait pas d'air.

Températures.	Forces élastiques.	$\text{Log}\ \frac{F}{760}$
°	mm	
— 13,55	1859,93	0,3886830
— 9,21	2222,35	0,4959989
— 5,03	2599,55	0,5340846
— 0,10	3159,07	0,6187457
+ 6,24	3963,67	0,7172839

De l'ensemble de ces expériences, j'ai déduit les éléments nécessaires au calcul des observations faites sur le manomètre à air comprimé. Dans une première approximation, j'ai admis que la loi de Mariotte est rigoureuse pour toutes les pressions, et, de plus, que le coefficient de dilatation de l'air est 0,003670 sous toutes les pressions. J'ai trouvé ainsi :

$$\text{Log}\ A = 3{,}2120526,$$

déduit de la formule (page 545)

$$A = V\,\frac{1 + k\theta}{1 + \alpha\theta}\,\frac{H_0 - l}{1000}.$$

Les forces élastiques x de l'air comprimé dans le manomètre sont données par l'équation

$$x = 1000\,A\,\frac{1 + \alpha\theta'}{V(1 + k\theta')},$$

et la force élastique F de la vapeur d'ammoniaque est alors représentée par

$$F = x + l'.$$

Voici le tableau des expériences ainsi calculées :

T	x	$F = x + l'$
°	mm	mm
9,98	2763,80	4552,20
14,38	3316,84	5306,08
19,70	4132,60	6325,47
30,49	6334,50	8813,60
38,90	8656,20	11279,00

T	x	$F = x + l'$
°	mm	mm
48,93	12023,70	14756,97
55,47	14675,00	17458,12
64,35	18979,70	21815,47
73,32	24171,40	27044,80
81,72	29657,40	32556,33

Mais les forces élastiques x, ainsi calculées d'après les observations faites sur le manomètre à air comprimé, sont inexactes, parce que l'on a admis que l'air suivait la loi de Mariotte dans sa compressibilité, tandis qu'il s'en éloigne notablement, surtout dans les pressions élevées. La constante A doit être, elle-même, corrigée pour ce fait; on trouve alors :

$$\text{Log } A' = 3,2126403.$$

De plus, on a (page 548)

$$\frac{x}{1000} = m,$$

et la valeur x', corrigée pour l'inexactitude de la loi de Mariotte, est donnée par la relation

$$x' = x\,(a + b\lambda^m).$$

Après cette correction, le tableau précédent devient

T	x'	$F = x' + l'$
°	mm	mm
9,98	2762,01	4550,41
14,38	3312,75	5301,99
19,70	4124,08	6316,95
30,49	6318,32	8797,42
38,90	8603,72	11226,52
48,93	11922,06	14655,33
55,47	14527,44	17310,56
64,35	18748,46	21584,23
73,32	23829,10	26702,50
81,72	29190,18	32089,11

Enfin, la température de l'air dans le manomètre à air n'est pas restée absolument constante; elle a varié de 11°,0 à 11°,9, et le coefficient de dilatation de l'air augmente avec la pression; il est donc nécessaire de faire une correction provenant de cette variation.

Cette correction porte également sur A'; soit A'' la valeur corrigée de A', et β le coefficient de dilatation de l'air sous pression constante, ce coefficient variant avec la pression, nous aurons :

$$V \frac{1 + k\theta}{1 + \alpha\theta} \cdot \frac{x'}{1000} = A',$$

$$V \frac{1 + k\theta}{1 + \beta\theta} \cdot \frac{x'}{1000} = A'';$$

d'où

$$\frac{A''}{A'} = \frac{1 + \alpha\theta}{1 + \beta\theta}.$$

Dans le cas présent

$$\beta = 0,003687,$$

par suite

$$\text{Log} \frac{A''}{A'} = -0,0001257.$$

On a de même

$$\frac{x'}{1000} = \frac{A'}{V} \frac{1 + \alpha\theta}{1 + k\theta},$$

$$\frac{x''}{1000} = \frac{A'}{V} \cdot \frac{1 + \alpha\theta}{1 + k\theta} \cdot \frac{A''}{A'} \cdot \frac{1 + \beta\theta}{1 + \alpha\theta} = \frac{x'}{1000} \cdot \frac{1 + \beta\theta}{1 + \alpha\theta} \cdot \frac{A''}{A'}.$$

Ainsi, on a

$$\text{Log}\, x'' = \log x' + \log(1 + \beta\theta) - \log(1 + \alpha\theta) - 0,0001257.$$

Le tableau suivant renferme la valeur de x'', et par suite les véritables forces élastiques de la vapeur d'ammoniaque aux diverses températures :

T	x''	$F = x'' + t$	$\text{Log}\,\frac{F}{760}$
9°,98	2762,04	4550,44	0,7772398
14,38	3313,13	5302,37	0,8436564
19,70	4125,10	6317,97	0,9197639
30,49	6323,78	8802,88	1,0638112
38,90	8613,27	11236,07	1,1698008
48,93	11936,70	14669,97	1,2856157
55,47	14550,80	17333,92	1,3580832
64,35	18783,90	21619,67	1,4540355
73,32	23893,00	26766,40	1,5467764
81,72	29272,10	32171,03	1,6266514

Les expériences de la troisième série nous permettent de calculer une nouvelle formule d'interpolation qui donnera les forces élastiques de la vapeur d'ammoniaque dans une étendue beaucoup plus considérable des températures. J'ai adopté, de plus, la formule à deux exponentielles

$$y = a + b\alpha^t + c6^t,$$

dont j'ai calculé les constantes sur les cinq données suivantes :

$$\begin{array}{llll} T_0 = -22^\circ & & F_0 = & 1270{,}61^{\text{mm}} \\ T_1 = +\ 4 & & F_1 = & 3693{,}29 \\ T_2 = \ \ 30 & & F_2 = & 8699{,}89 \\ T_3 = \ \ 56 & & F_3 = & 17652{,}80 \\ T_4 = \ \ 82 & & F_4 = & 32196{,}87 \end{array}$$

Les valeurs de ces constantes sont :

$$\begin{array}{ll} a = \ \ 11{,}5043330 & \\ b = -\ 7{,}4503520 & \text{Log}\ b = 0{,}8721769 \\ c = -\ 0{,}9499674 & \text{Log}\ c = \bar{1}{,}9777087 \end{array}$$

$$\text{Log}\ \alpha = \bar{1}{,}9996014$$
$$\text{Log}\ 6 = \bar{1}{,}9939729$$
$$t = T + 22$$

Le tableau suivant a été calculé d'après cette formule :

Températures.	Forces élastiques de la vapeur.	$\log \frac{F}{760}$
°	mm	mm
— 30	866,09	0,0567473
— 25	1104,28	0,1622664
— 20	1392,13	0,2628668
— 15	1736,48	0,3588560
— 10	2144,62	0,4505364
— 5	2624,22	0,5381869
0	3183,34	0,6220691
+ 5	3830,34	0,7024234
10	4574,03	0,7794849
15	5423,40	0,8534585
20	6387,78	0,9245361
25	7477,00	0,9929134
30	8700,97	1,0587541
35	10070,18	1,1222238
40	11595,30	1,1834692
45	13287,31	1,2426234
50	15158,33	1,2998378
55	17219,78	1,3552141
60	19482,10	1,4088221
65	21965,13	1,4609202
70	24675,55	1,5114533
75	27629,98	1,5605669
80	30843,09	1,6083442
85	34330,87	1,6548713
90	38109,22	1,7002165
95	42195,71	1,7444547
100	46608,24	1,7876492

La courbe graphique qui a été tracée sur la planche V, d'après les éléments de cette table, représente les observations des trois séries d'une manière assez satisfaisante. Cependant on reconnaît qu'elle est constamment au-dessous des observations entre — 30° et + 25°, et qu'elle dépasse,

au contraire, les points observés entre + 25° et + 80°. On obtiendrait, probablement, une formule qui représenterait plus exactement les observations en augmentant un peu les valeurs attribuées à F_0 et à F_1, et en diminuant, au contraire, celles de F_3 et de F_4.

Les expériences que j'ai faites pour déterminer la température d'ébullition de l'ammoniaque liquide sous la pression ordinaire de l'atmosphère prouvent également que la formule donne des forces élastiques trop faibles pour les basses températures. Ainsi, d'après la formule, la température d'ébullition de l'ammoniaque serait à — 32°,6 sous la pression de $0^m,760$; tandis que l'expérience directe m'a donné — 38°,1 sous $0^m,752$. L'expérience a été faite avec un thermomètre à alcool absolu, gradué par rapport au thermomètre à air, et que l'on agitait vivement au milieu de l'ammoniaque liquide qui s'évaporait librement à l'air. Aussitôt qu'on laissait ce thermomètre tranquille, sa température remontait, et atteignait quelques fois — 18° sans que l'ébullition se manifestât. L'ébullition devenait très-vive, et projetait le liquide au dehors, aussitôt qu'on agitait le thermomètre. .

Préparation de l'ammoniaque liquide.

L'ammoniaque liquide a une chaleur spécifique considérable, sa chaleur latente de vaporisation est aussi très-grande, enfin, la liquéfaction du gaz ammoniac est facile par compression, et elle s'effectue même, sous la pression ordinaire de l'atmosphère, dans un mélange, bien préparé, de glace et de chlorure de calcium cristallisé. Ces diverses

circonstances m'ont fait espérer que l'emploi de l'ammoniaque liquide serait d'un grand secours dans mes expériences où j'ai fréquemment besoin de températures très-basses, et qui doivent rester longtemps stationnaires. J'ai donc cherché à faire construire un appareil qui me permît de liquéfier facilement, et en peu de temps, de l'ammoniaque dans un grand état de pureté. L'appareil représenté, fig. 15, pl. IV, fonctionne, depuis plusieurs années, dans mon laboratoire, et il m'a été très-utile pour mes recherches sur les chaleurs latentes de vaporisation de l'ammoniaque sous diverses pressions.

Il se compose d'une chaudière cylindrique en cuivre HAB, dans laquelle descend un second cylindre en cuivre *bCc*, terminé en bas par un tube recourbé CMN, traversant la paroi de la chaudière et muni d'un robinet R. Le cylindre *bCc* est garni, en haut, d'un rebord plat, que l'on serre sur la bride de la chaudière avec le couvercle à boulons *ed*. L'espace annulaire, compris entre la chaudière et le cylindre intérieur, communique, par un tube HK, avec un espace KL qui sert de réfrigérant. Sur le couvercle *ed* est fixé un tube DE qui communique avec un autre réfrigérant EFG. Enfin, le tube descendant GH établit la communication avec trois cylindres en laiton I, I', I'', dont le premier est rempli de fragments de chaux vive, et les deux derniers contiennent un mélange de fragments de chaux sodée.

La chaudière HAB est remplie d'eau à moitié; on maintient cette eau en ébullition continuelle à l'aide de la lampe à gaz X. La vapeur d'eau tend à s'échapper par le tube HKL, mais elle se condense dans le réfrigérant K, et retourne à la chaudière avec la température de 100°. Les parois du cylindre

intérieur *b*C*c* sont donc maintenues constamment à 100°. On fait tomber sur ces parois, par le tube *af*, une dissolution aqueuse, concentrée, d'ammoniaque, qui est contenue dans un grand flacon placé au-dessus de l'appareil. L'écoulement de l'ammoniaque est réglé par l'opération elle-même; à cet effet, notre pompe aspirante et foulante, à piston mercuriel, mise en mouvement par la machine à vapeur, aspire constamment le gaz ammoniac par le tube J, et le refoule dans un récipient entouré de glace, ou mieux d'un mélange réfrigérant, si l'on veut aller plus vite. La dissolution d'ammoniaque arrive ainsi, d'une manière continue, dans le cylindre *b*C*c*; une lame en spirale la dirige le long des parois chaudes avant d'arriver au bas. Le gaz ammoniac devient libre, et arrive dans le réfrigérant DEFG, où il abandonne la plus grande partie de l'eau entraînée qui retourne au cylindre *b*C*c*. Enfin le gaz ammoniac, après avoir traversé les cylindres I, I′, I″, où il perd complétement son eau et l'acide carbonique qu'il peut contenir, est refoulé par la pompe dans le réservoir, où il se liquéfie.

Le robinet R′ amène constamment de l'eau froide dans la cuve qui enveloppe le condenseur EF; cette eau s'écoule, par un déversoir de superficie, dans la cuve qui surmonte le condenseur K.

L'eau qui s'accumule au bas du cylindre *b*C*c* est presque privée d'ammoniaque; on la fait sortir, de temps en temps, par le robinet R. On peut aussi faire écouler cette eau d'une manière continue; il suffit pour cela de descendre davantage le tube MN, et de le faire plonger dans l'eau qui remplit un flacon inférieur.

A l'aide de cet appareil, la production de l'ammoniaque

liquide, à un grand état de pureté, est une opération des plus simples, et on juge de la quantité recueillie dans le récipient, par le volume de la dissolution ammoniacale que l'on a fait passer dans l'appareil.

J'ai vainement essayé d'obtenir, avec l'ammoniaque liquide, des températures basses stationnaires, en laissant le liquide sous la pression ordinaire de l'atmosphère, ou sous des pressions plus faibles qu'on maintenait stationnaires à l'aide d'un réservoir dans lequel on avait fait préalablement le vide, et avec interposition d'un flacon où le gaz ammoniac s'absorbait à mesure qu'il y arrivait. L'ammoniaque, par suite d'une grande cohésion moléculaire, présente tellement de résistance à la vaporisation, que son ébullition se fait avec de vifs soubresauts, et que sa température monte constamment beaucoup au-dessus de celle à laquelle la vapeur saturée fait, dans l'état statique, équilibre à la pression qui s'exerce sur le liquide. Je n'ai réussi à obtenir des états stationnaires qu'en faisant passer à travers l'ammoniaque liquide un courant d'air très-divisé. A cet effet je comprimais, à l'aide de ma machine, de l'air à 5 ou 6 atmosphères dans un réservoir de 300 à 400 litres de capacité. Un tube amenait l'air comprimé du réservoir au fond du vase renfermant l'ammoniaque liquide. Une capsule renversée, en forme d'écumoire, faisait passer l'air, en bulles nombreuses, à travers l'ammoniaque liquide qui était ainsi soumise, à la fois, à une vaporisation rapide et à un brassage continuel qui rendait la température uniforme dans toute sa masse. Une vis régulatrice, semblable à celle qui est représentée par la figure 9, planche I, est interposée dans le tube abducteur; elle permet de régler le courant d'air à volonté.

On commence par faire passer, à travers l'ammoniaque liquide, un courant d'air rapide qui fait baisser très-vite la température; puis, quand on approche de la température à laquelle on veut faire l'observation, on diminue le courant, et l'on peut, en réglant convenablement la vis, maintenir une température parfaitement stationnaire pendant longtemps. Je me suis souvent servi de ce procédé pour obtenir des températures stationnaires comprises entre — 40° et — 80°. La température peut encore descendre plus bas quand on fait communiquer le vase renfermant l'ammoniaque liquide avec un réservoir dans lequel la pompe mue par la machine aspire continuellement. Un flacon rempli d'une éponge constamment mouillée avec une dissolution faible d'acide chlorhydrique, comme dans la figure 14, est interposé entre le vase contenant l'ammoniaque liquide et le réservoir de vide. Dans ce cas même, il est nécessaire de faire passer, continuellement, dans l'ammoniaque liquide des bulles d'air qui détruisent sa viscosité, et régularisent la température.

Acide sulfhydrique (avril 1858).

L'acide sulfhydrique est préparé par la réaction de l'acide chlorhydrique sur le sulfure d'antimoine; on recueille le gaz dans une cloche. Une pompe l'aspire, le refoule et le liquéfie dans le réservoir A de l'appareil fig. 8. Les opérations sont d'ailleurs conduites exactement comme je viens de le dire pour l'ammoniaque.

PREMIÈRE SÉRIE.

Les points sont marqués 1 y sur la planche V.

Températures.	Forces élastiques.	$\mathrm{Log}\ \frac{F}{760}$
°	mm	
— 26,91	3226,31	0,6278911
— 23,99	3641,49	0,6804667
— 19,20	4469,06	0,7694065
— 10,59	5804,02	0,8829138
+ 0,10	7726,27	1,0071580

Les expériences n'ont pu être continuées avec cet appareil sous des pressions plus fortes, car le réservoir A a fait explosion quand le manomètre marquait 13 atmosphères environ.

J'ai calculé, pour les forces élastiques de l'acide sulfhydrique liquide, la formule :

$$\mathrm{Log}\ F = a + b\alpha^t$$

sur les données suivantes :

$$T_0 = -27{,}0^\circ \qquad F_0 = 3219{,}68^{mm}$$
$$T_1 = -13{,}5 \qquad F_1 = 5343{,}35$$
$$T_2 = 0 \qquad F_2 = 7709{,}27$$

Les valeurs des constantes sont alors :

$$a = 4{,}3038661$$
$$b = -0{,}7960525 \qquad \mathrm{Log}\ b = \bar{1}{,}9009417$$
$$\mathrm{Log}\ \alpha = \bar{1}{,}9895941$$
$$t = T + 27$$

J'ai calculé avec cette formule la table suivante :

T	F	$\text{Log} \frac{F}{760}$
°	mm	
— 30	2808,57	0,5676711
— 25	3508,02	0,6642480
— 20	4273,01	0,7499202
— 15	5090,18	0,8259198
— 10	5945,00	0,8933385
— 5	6822,74	0,9531455
0	7709,27	1,0062000

La formule représente très-bien les observations de la première série.

DEUXIÈME SÉRIE.

Les points sont marqués 2 *y* sur la planche V.

La deuxième série d'expériences sur l'acide sulfhydrique liquide a été faite avec l'appareil en fonte (fig. 16), en suivant exactement le procédé que j'ai décrit, avec détail, à l'occasion de l'ammoniaque (page 602). Je me contenterai d'indiquer les éléments qu'il était nécessaire de connaître pour calculer les forces élastiques de la vapeur, d'après les observations du manomètre à air comprimé. La moyenne de trois expériences comparatives, avec le manomètre à air comprimé et avec le manomètre à air libre, a donné

$$\text{Log}\,(A.\ 1000) = 6,2666022$$
$$\text{Log}\,(A'.\ 1000) = 6,2672680$$
$$x' = x\,(a + b\lambda^m)$$
$$\text{Log}\, x'' = \log x' + \log(1 + \delta\theta) - \log(1 + 0,003678) - 0,0001834.$$

Le tableau suivant renferme les résultats de toutes les déterminations, classées dans l'ordre où elles ont été faites.

T	x	x'	x''	$F = x'' + l'$	$\text{Log} \frac{F}{760}$
°	mm	mm	mm	mm	
— 22,80	2543,12	2542,55	2542,48	4034,63	0,7249901
— 21,04	2672,42	2671,45	2671,40	4235,24	0,7460644
— 20,75	2703,29	2702,32	2702,30	4282,04	0,7508372
— 17,45	3054,73	3052,36	3052,72	4789,87	0,7995102
— 14,59	3585,70	3381,88	3382,55	5240,08	0,8385740
— 11,74	3765,24	3759,53	3760,43	5732,67	0,8775433
— 8,44	4262,90	4254,30	4255,80	6349,68	0,9219383
— 5,16	4810,22	4798,99	4801,20	6990,66	0,9642633
— 0,05	5833,60	5813,10	5816,80	8158,80	1,0308127
+ 4,04	6752,20	6723,03	6728,50	9162,26	1,0811891
9,19	8055,95	8012,33	8017,41	10555,47	1,1426654
10,76	8501,70	8452,62	8458,93	11020,27	1,1613799
13,74	9387,60	9327,12	9335,12	11939,31	1,1961654
19,13	11098,20	11013,21	11025,40	13691,87	1,2556502
24,30	12905,00	12791,02	12807,67	15523,16	1,3101651
29,81	15064,70	14912,80	14935,91	17694,66	1,3670778
35,96	17838,00	17633,02	17665,63	20463,63	1,4301691
32,27	16007,30	15837,87	15658,65	18427,05	1,3846422
31,82	15788,40	15623,08	15658,95	18423,91	1,3845680
30,37	15147,10	14993,67	15026,02	17781,12	1,3691451
29,28	14699,40	14554,10	14584,81	17331,87	1,3580327
28,25	14280,70	14142,91	14172,20	16905,06	1,3472016
26,38	13613,80	13487,74	13514,17	16239,99	1,3297724
11,70	8754,12	8701,93	8712,00	11278,28	1,1714301
29,04	14579,40	14436,28	14465,45	17211,01	1,3549925
41,49	20231,65	19978,00	20031,00	22851,00	1,4780916
47,25	23249,30	22931,46	22992,05	25837,05	1,5314285
56,04	28378,47	27882,72	27969,43	30845,41	1,6083768
68,09	36783,62	36169,22	36272,73	39180,93	1,7122608

Pour représenter l'ensemble des déterminations de la

seconde série, qui comprend une grande étendue de températures et de pressions, j'ai calculé une formule à deux exponentielles, en me basant sur les données suivantes:

$T_0 = -28^\circ$	$F_0 = 3394{,}79^{mm}$
$T_1 = -4$	$F_1 = 7308{,}25$
$T_2 = +20$	$F_2 = 14150{,}19$
$T_3 = 44$	$F_3 = 24593{,}10$
$T_4 = 68$	$F_4 = 38977{,}46$

J'en déduis pour les valeurs des constantes :

$$a = 5{,}5881602$$
$$b = -2{,}0718690 \qquad \text{Log } b = 0{,}3163623$$
$$c = +0{,}0145224 \qquad \text{Log } c = \bar{2}{,}1620379$$
$$\text{Log } \alpha = \bar{1}{,}9966926$$
$$\text{Log } \beta = \bar{1}{,}9579740$$
$$t = T + 28$$

La table suivante a été calculée d'après cette formule :

Températures.	Forces élastiques.	$\text{Log } \frac{F}{760}$
°	mm	
− 25	3749,33	0,6931399
− 20	4438,45	0,7664176
− 15	5196,52	0,8348986
− 10	6084,57	0,9034122
− 5	7066,03	0,9683618
0	8206,29	1,0333335
+ 5	9490,80	1,0964884
10	10896,32	1,1564664
15	12447,94	1,2142838
20	14151,51	1,2699891
25	16012,39	1,3236426

Températures.	Forces élastiques.	$\operatorname{Log} \frac{F}{760}$
°	mm	
30	18035,35	1,3753108
35	20224,31	1,4250602
40	22582,46	1,4729577
45	24954,26	1,5163308
50	27814,77	1,5634621
55	30690,69	1,6061930
60	33740,16	1,6473336
65	36961,55	1,6869366
70	40353,25	1,7250649

La courbe de la planche V a été construite d'après les éléments de ce tableau; elle passe presque exactement par tous les points qui correspondent aux observations de la deuxième série. Les points de la première série sont, tous, un peu au-dessous de la courbe.

Pour compléter les éléments que l'expérience m'a donnés sur les forces élastiques de l'acide sulfhydrique, je dois ajouter la température d'ébullition du liquide sous la pression de l'atmosphère, et la force élastique de l'acide sulfhydrique à la température de l'acide carbonique solide s'évaporant à l'air.

Un thermomètre à alcool, gradué sur le thermomètre à air, agité vivement dans de l'acide sulfhydrique liquide qui s'évaporait à l'air sous la pression de $0^m,755$, a indiqué une température parfaitement stationnaire de $-61^\circ,8$.

Le réservoir A de la fig. 8 ayant été enveloppé d'acide carbonique solide, qui a été renouvelé à mesure qu'il disparaissait à l'état de gaz, la force élastique de l'acide sulfhydrique s'est maintenue, d'une manière constante, à

$441^{mm},42$; ainsi on doit ajouter aux déterminations précédentes :

$$T = -78^{\circ},2 \qquad F = 441^{mm},42$$

Acide carbonique.

Les expériences sur l'acide carbonique liquide n'ont pu être faites que dans l'appareil en fonte, fig. 16, planche IV. Je n'ai pas condensé l'acide carbonique par la compression à l'aide des appareils que j'ai précédemment décrits, parce que j'avais, en ce moment, à ma disposition un appareil Thilorier chargé d'une grande quantité d'acide carbonique liquide et qui me servait pour mes recherches sur les chaleurs latentes de vaporisation, et sur la détente des gaz fortement comprimés.

L'appareil de la figure 16 ayant reçu, préalablement, la quantité de mercure nécessaire à son fonctionnement, j'établissais la communication du récipient A, par la tubulure *e*, avec le réservoir à acide carbonique de l'appareil Thilorier, mais de façon à ce que l'acide carbonique y fût pris à l'état gazeux et non à l'état de liquide. La tubulure *f* communique avec le manomètre à air comprimé; la tubulure *d* est jointe au grand manomètre à air libre; enfin, la cuve VV est remplie d'eau à la température ordinaire. Je commence par déterminer les éléments nécessaires pour pouvoir calculer les forces élastiques par le manomètre à air comprimé.

A cet effet, je fais passer dans le réservoir A un peu d'acide carbonique gazeux, qui augmente assez la pression pour que le mercure apparaisse dans le bas du tube manométrique CD. La température étant devenue stationnaire, j'observe simultanément le manomètre à air libre et le manomètre à air comprimé. J'introduis une plus grande quantité d'acide carbonique, et je fais une nouvelle comparaison des deux manomètres; je continue ainsi jusqu'à ce que le manomètre à air libre marque environ 15 atmosphères. A l'aide de ces comparaisons j'obtiens la valeur de Log. (A.1000) qui doit entrer dans le calcul des forces élastiques.

Je sépare un moment le tube *eik* du réservoir Thilorier et, ouvrant le robinet *r*, je fais sortir une partie du gaz comprimé. Je sépare le manomètre à air libre, je remplis la cuve d'un mélange réfrigérant de glace et de chlorure de calcium cristallisé, enfin je rétablis la communication avec le réservoir Thilorier. L'acide carbonique passe, *par distillation et en traversant un tube de cuivre rempli de chlorure de calcium fondu,* dans le récipient A où il se condense. Au bout d'un quart d'heure environ, je ferme le robinet *r*, et je sépare le réservoir Thilorier. J'ouvre graduellement le robinet *r* de manière à faire sortir lentement 50 à 60 litres de gaz carbonique; j'expulse ainsi les dernières traces d'air, et je réduis l'acide carbonique liquide à la proportion nécessaire pour qu'il reste à la vapeur carbonique un espace suffisant dans le récipent A. L'appareil est maintenant disposé pour la mesure des forces élastiques de la vapeur d'acide carbonique aux diverses températures; les expériences se suivent comme je l'ai déjà suffisamment décrit.

A la fin des expériences, on fait sortir par le robinet *r*

l'acide carbonique de l'appareil ; on le recueille dans un grand gazomètre, et, d'après son volume, on peut juger de la proportion d'acide carbonique qui restait liquide à la plus haute température.

PREMIÈRE SÉRIE.

Les points sont marqués 1α sur la courbe de la planche V.

Éléments du manomètre à air comprimé.

$$\text{Log}\,(A.\ 1000) = 6{,}2532302$$
$$\text{Log}\,(A'.\ 1000) = 6{,}2552545$$
$$x' = x\,(a + b\lambda^m)$$
$$\text{Log}\,x'' = \log x' + \log\,(1 + 6\theta) - \log\,(1 + 0{,}003670) -- 0{,}0002522$$

T	x	x'	x''	$F = x'' + l$	$\log \frac{F}{760}$
− 25°,82	10347mm,30	10305mm,65	10314mm,30	12904mm,08	1,2299142
− 24,53	11023,80	10974,13	10990,32	13593,66	1,2525242
− 21,29	12480,73	12412,58	12434,05	15078,25	1,2975373
− 19,30	13253,30	13174,58	13197,39	15859,69	1,3194815
− 17,73	14062,63	13972,38	14000,32	16679,43	1,3413677
− 16,03	14915,50	14812,57	14843,20	17538,07	1,3631690
− 13,81	16079,70	15958,78	15996,20	18708,20	1,3912208
− 10,43	17918,90	17767,94	17814,62	20550,88	1,4320173
− 7,86	19423,60	19246,84	19301,17	22053,57	1,4626660
− 4,96	21291,60	21081,54	21145,85	23915,39	1,4978641
− 3,23	22438,10	22207,09	22277,20	25055,65	1,5180930
− 0,25	24571,53	24300,60	24382,92	27175,82	1,5533689
+ 3,29	27024,74	26706,71	26801,58	29608,88	1,5906073
5,46	28679,30	28329,07	28428,24	31243,39	1,6139445
7,77	30707,83	30317,60	30438,04	33261,99	1,6411348
9,95	33642,10	33193,62	33332,97	36167,36	1,6775037
12,39	34766,50	34295,56	34443,36	37281,20	1,6906764
14,67	36588,30	36081,17	36240,80	39084,18	1,7111878
16,36	38272,40	37731,58	37903,13	40750,91	1,7293236
17,85	39942,40	39368,36	39550,00	42401,78	1,7465707
19,89	42081,15	41464,68	41657,00	44513,58	1,7676792
21,70	43995,54	43340,94	43546,33	46407,33	1,7857730
21,67	44132,50	43475,51	43681,54	46542,84	1,7870389
23,60	46043,30	45348,69	45568,30	48433,35	1,8043309
26,44	48965,72	48214,04	43214,04	48454,36	1,8295052
29,08	50658,40	49873,91	50124,70	52996,70	1,8434352
30,91	51025,10	50233,47	50477,17	53349,97	1,8463208

Les expériences n'ont pas pu être poussées plus loin; une fuite s'est déclarée dans l'appareil sous la pression de 70 atmosphères, et il a été impossible d'y remédier à temps. La dernière détermination du tableau présente elle-même un peu d'incertitude, parce qu'il a fallu la faire à la hâte.

DEUXIÈME SÉRIE.

Les points sont marqués 2α sur la courbe de la planche V.

Éléments du manomètre à air comprimé.

$$\text{Log}\,(\text{A}.\ 1000) = 6{,}2452386$$
$$\text{Log}\,(\text{A}'.\ 1000) = 6{,}2455319$$
$$x' = x\,(a + b\lambda^{m})$$
$$\text{Log}\,x'' = \log x' + \log(1 + 6\theta) - \log(1 + 0{,}003676) - 0{,}0000813.$$

T	x	x'	x''	$F = x'' + l$	Log $\frac{F}{760}$
— 25,50	10341,53	10259,15	10274,10	12929,64	1,2307715
— 25,29	10401,60	10318,30	10331,20	12988,84	1,2327557
— 25,14	10464,44	10380,18	10395,30	12969,10	1,2320963
— 24,85	10584,30	10498,19	10517,14	13181,18	1,2391415
— 24,26	10867,73	10777,17	10792,80	13466,04	1,2484250
— 22,56	11570,23	11468,33	11487,10	14181,15	1,2708978
— 21,29	12086,85	11968,93	12006,57	14714,82	1,2869409
— 18,29	13406,60	13273,07	13297,92	16036,16	1,3242867
— 15,81	14626,90	14480,65	14510,42	17271,79	1,3565241
— 14,12	15562,40	15388,48	15421 73	18198,00	1,3792101
— 12,90	16266,90	16079,17	16114,54	18901,14	1,3956744
— 11,29	17068,00	16854,51	16892,15	19690,75	1,4134498
— 9,67	18118,20	17889,34	17932,31	20741,76	1,4360329
— 7,24	19554,80	19299,06	19348,60	22172,76	1,4650071
— 4,04	21564,80	21255,60	21315,62	24157,13	1,5024312
— 1,78	23201,20	22865,27	22932,23	25785,73	1,5305653
— 0,18	24243,86	23884,29	23957,23	26817,48	1,5476047
+ 0,58	24790,60	24418,57	24501,70	27365,40	1,5563883
+ 3,42	26794,00	26375,73	26461,80	29336,55	1,5865962
6,19	28967,50	28498,36	28596,23	31481,18	1,6172377
9,48	32066,30	31596,63	31708,67	34605,96	1,6583378
9,71	32330,80	31782,20	31894,90	34793,09	1,6606787
13,29	35430,80	34808,42	34941,80	37849,65	1,6972489
17,11	39353,30	38637,56	38791,80	41709,78	1,7394246
22,44	44805,64	43960,83	44145,38	47074,34	1,7919707
25,95	48920,16	47978,84	48188,50	51124,40	1,8278146
29,34	52259,40	51240,52	51468,30	54408,78	1,8548556
32,69	54836,20	53881,81	54125,55	57069,28	1,8755890
36,73	58863,20	57712,14	57977,07	60925,30	1,9039841
42,50	59943,50	58748,77	59018,00	61967,74	1,9113519
13,33	35499,90	34875,86	35000,56	37909,06	1,6979294
7,58	32382,00	31832,20	31929,70	34829,80	1,6611373
5,64	28784,60	28319,74	28402,31	31288,31	1,6145642
4,05	27533,50	27098,00	27184,78	30065,18	1,5972506
1,92	25828,10	25432,18	25503,08	28374,71	1,5721148
1,05	25181,60	24800,58	24869,10	27736,98	1,5622460
0,07	24452,50	24088,14	24156,83	27019,21	1,5508589

J'ai calculé une formule d'interpolation à deux exponentielles sur les expériences de la deuxième série qui étaient les plus nombreuses et me présentaient le plus de garanties d'exactitude. Mais j'ai bientôt reconnu que pour appliquer une formule de ce genre, il était nécessaire de faire subir une correction considérable à F_4, c'est-à-dire à la force élastique qui correspond à la plus haute température. La cause de cette anomalie se manifestait clairement sur la courbe graphique que j'ai tracée sur les observations elles-mêmes. Cette courbe a l'aspect ordinaire des courbes dont les ordonnées sont $\text{Log}\,\frac{F}{760}$, depuis — 25° jusqu'à + 25°; mais, au-dessus de cette dernière température, elle s'infléchit rapidement vers l'axe des températures et paraît tendre vers un maximum peu éloigné. Il eût été intéressant de pousser les expériences plus loin, et je l'aurais fait si je m'étais aperçu de cette circonstance au moment des expériences. J'espère avoir l'occasion de faire quelques recherches directes sur cette importante question, en me servant du manomètre spécial que j'ai décrit (page 580).

Quoi qu'il en soit, pour sortir des valeurs imaginaires de α et de β dans la formule, il a fallu prendre, par tâtonnement, une valeur de F_4 plus grande que celle qui résulterait des expériences. On pourrait attribuer cette anomalie à ce fait que le récipient ne renfermait plus d'acide carbonique liquide au delà de + 25°; mais alors le gaz n'aurait changé de force élastique que par l'élévation de température, et la variation aurait été infiniment plus faible que celle qui est indiquée par l'expérience. D'ailleurs, la courbe tracée sur les données expérimentales présente une marche parfaitement régulière même entre + 25° et + 42°. Enfin, par la quantité

d'acide carbonique que l'on a fait sortir de l'appareil à la fin des expériences, on a reconnu que, même à la température de $+ 42^\circ$, il devait rester encore beaucoup d'acide carbonique liquide.

J'ai admis les valeurs suivantes :

$$
\begin{array}{llll}
T_0 = - & 26^\circ & F_0 = & 12612^{mm},86 \\
T_1 = - & 9 & F_1 = & 20932,14 \\
T_2 = + & 8 & F_2 = & 33251,70 \\
T_3 = & 25 & F_3 = & 50212,60 \\
T_4 = & 42 & F_4 = & 71996,85
\end{array}
$$

Les constantes de la formule que l'on en déduit sont :

$$
\begin{array}{ll}
a = 5,6771989 & \\
b = -2,2651888 & \text{Log } b = 0,3551045 \\
c = 0,6888035 & \text{Log } c = \bar{1},8380953 \\
\multicolumn{2}{c}{\text{Log } \alpha = \bar{1},9947089} \\
\multicolumn{2}{c}{\text{Log } \beta = \bar{1},9910406}
\end{array}
$$

La table suivante a été calculée d'après cette formule :

Températures.	Forces élastiques.	Log $\frac{F}{760}$
-25°	$13007^{mm},02$	1,2333643
-20	15142,44	1,2993823
-15	17582,48	1,3642648
-10	20340,20	1,4275402
-5	23441,34	1,4891692
0	26906,60	1,5490455
$+5$	30753,80	1,6070853
10	34998,65	1,6632376
15	39646,86	1,7173952
20	44716,58	1,7696550
25	50207,32	1,8199535
30	56119,05	1,8682967
35	62447,30	1,9147001
40	69184,45	1,9591949
45	76314,60	2,0017941

La courbe des forces élastiques de la vapeur saturée d'acide carbonique a été tracée sur la planche V, d'après les éléments de ce tableau. On voit qu'elle représente parfaitement les observations de la deuxième série depuis — 25° jusqu'à + 28. A partir de + 28, la courbe de la formule continue à s'élever régulièrement, tandis que celle que l'on tracerait par les points donnés par l'observation, descendrait vivement et paraîtrait tendre vers un maximum peu éloigné, ou vers une asymptote.

Les points de la première série sont aussi très-près de la courbe théorique; mais on remarque qu'ils sont constamment un peu au-dessus. La différence tient, évidemment, à une petite erreur sur les valeurs des Log (A.1000) qui fixent le point de départ du manomètre à air comprimé.

Je dois ajouter, aux valeurs numériques des forces élastiques de l'acide carbonique liquide que j'ai données dans les tableaux précédents, la détermination que j'ai faite anciennement (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVI, p. 259) de la température stationnaire que montre un thermomètre à air enveloppé d'acide carbonique solide qui s'évapore librement à l'air. Cette température est de — 78°,2 sous la pression de $0^m,760$.

Protoxyde d'azote.

Le protoxyde d'azote a été préparé en décomposant l'azotate d'ammoniaque par la chaleur; le gaz traversait un flacon laveur renfermant une dissolution de potasse; puis se ren-

dait dans une grande cloche placée sur une cuve à eau. La pompe à piston mercuriel puisait le gaz dans cette cloche, mais en le faisant passer, préalablement, à travers un flacon rempli de chlorure de calcium, qui lui enlevait son humidité. La pompe refoulait le gaz sec dans le récipient A de l'appareil (fig. 16) plongé dans un mélange réfrigérant. On arrêtait l'opération quand on avait refoulé dans l'appareil environ 300 litres de gaz. Le protoxyde d'azote provenant de la décomposition de l'azotate d'ammoniaque est toujours mêlé d'une certaine quantité d'azote libre (page 135), de sorte qu'il faut prendre un soin particulier pour chasser complétement les gaz qui peuvent rester dans le récipient A avec le protoxyde d'azote liquéfié. On y parvient facilement quand le réservoir A est plein, en ouvrant faiblement le robinet r, et laissant échapper 40 ou 50 litres de gaz.

PREMIÈRE SÉRIE.

Les points sont marqués 1 6 sur la planche V.

Éléments du manomètre à air comprimé.

$$\text{Log}\,(A.\ 1000) = 6{,}2813636$$
$$\text{Log}\,(A'.\ 1000) = 6{,}2819951$$
$$x' = x\,(a + b\lambda^{m})$$
$$\text{Log}\,x'' = \log x' + \log(1 + 6\theta) - \log(1 + 0{,}003670\theta) - 0{,}0001001.$$

T	x	x'	x''	$F = x'' + l$	$\text{Log}\ \frac{F}{760}$
− 21°,02	14802mm,04	14653mm,80	14681mm,12	17424mm,92	1,3603567
− 16,66	17977,60	17768,60	17809,70	20600,15	1,4330567
− 16,06	16332,50	16155,60	16190,40	18959,00	1,3970018
− 12,81	17871,40	17664,50	17704,06	20493,70	1,4308068
− 10,98	18848,85	18622,20	18666,04	21467,18	1,4509578
− 10,00	19336,10	19099,50	19145,70	21952,04	1,4606613
− 7,81	20541,20	20279,50	20320,00	23147,46	1,4836905
− 6,26	21413,50	21133,40	21190,73	24016,79	1,4997016
− 4,69	22303,13	22003,90	22064,00	24897,30	1,5153387
− 2,99	23314,55	22993,40	23055,70	25697,10	1,5324376
− 1,94	23956,40	23621,20	23683,44	26529,64	1,5429171
− 0,63	24813,07	24459,20	24528,53	27380,23	1,5566235
+ 1,72	26354,30	25965,80	26021,30	28882,58	1,5798227
3,76	27691,04	27273,10	27358,72	30227,30	1,5905857
6,07	29307,90	28852,60	290,7665	31942,34	1,6235526
8,59	31138,60	30634,30	30734,67	33618,35	1,6457635
9,06	31520,60	31014,60	31115,77	34000,00	1,6506653
11,79	33582,40	33029,00	33141,53	36036,03	1,6759230
14,67	35863,55	35257,50	35376,36	38278,26	1,7021390
17,75	38222,50	37562,00	37633,68	40542,38	1,7270959
21,68	41576,90	40839,30	40978,38	43895,38	1,7610067
24,79	44411,70	43609,10	43767,05	46689,98	1,7884103
30,94	50804,20	49856,70	50040,00	52974,20	1,8132508
9,54	31989,20	31472,50	31562,34	34452,04	1,0564008
9,54	31975,00	31480,80	31557,00	33442,60	1,6560730

DEUXIÈME SÉRIE.

Les points sont marqués 2 ϵ sur la planche V.

Éléments du manomètre à air comprimé.

$$\text{Log}\,(\text{A}.\ 1000) = 6{,}7131617$$
$$\text{Log}\,(\text{A}'.\ 1000) = 6{,}7147992$$
$$x' = x\,(a + b\lambda^{m})$$

$$\text{Log}\, x'' = \log x' + \log(1 + \epsilon\theta) - \log(1 + 0{,}003676) - 0{,}0003687.$$

T	x	x'	x''	$F = x'' + l$	$\text{Log } \frac{F}{760}$
— 27°,11	12993,30 mm	12906,70 mm	12925,01 mm	15101,01 mm	1,2981633
— 22,41	14176,70	14072,30	14094,50	16336,15	1,3323361
— 21,47	14520,10	14410,20	14433,63	16693,48	1,3417339
— 18,96	15542,00	15415,70	15442,70	17752,23	1,3684387
— 14,71	17413,50	17657,60	17692,92	20078,39	1,4219155
— 10,89	19274,90	19083,70	19125,26	21571,80	1,4530729
— 8,24	20607,40	20401,30	20449,06	22032,16	1,4796321
— 5,70	21991,16	21749,00	21802,20	24318,62	1,5051250
— 3,01	23150,10	23179,00	23236,40	25784,24	1,5305401
— 0,11	25220,46	24915,00	24981,23	27561,82	1,5594940
+ 2,70	26953,50	26619,30	26690,10	29299,26	1,5860437
5,99	28989,60	28607,80	28688,13	31325,46	1,6150839
9,63	31036,00	30612,00	30702,86	33364,96	1,6424775
12,38	34446,90	32972,90	33073,53	37761,67	1,6726046
17,90	37617,00	37056,26	37171,82	39809,92	1,7201593
23,23	42382,00	41723,70	41862,54	44620,42	1,7687199
28,35	47693,00	46924,70	47090,73	49876,89	1,8170858
33,03	52872,80	51999,30	52193,17	55001,17	1,8595586
38,98	60881,80	59849,40	60072,11	62808,36	1,9178951
7,06	29228,50	28841,70	29270,75	31921,39	1,6232683
7,70	29586,90	29040,50	29096,59	31750,28	2,6209342
8,00	29431,40	29040,50	29078,40	31733,69	1,6207071
15,00	35339,24	34825,90	34908,67	37599,43	1,6943673
18,01	37832,17	37266,90	37360,09	40072,65	1,7220350
20,65	40146,32	39533,00	39636,08	42366,41	1,7462080
25,12	44450,93	43748,70	43867,11	46625,03	1,7878002
30,24	50048,23	49231,60	49365,55	52152,35	1,8364603
35,74	56803,36	55851,40	56040,41	58853,77	1,8889609
40,70	62419,00	61356,60	61557,30	64388,25	1,9279927

Les expériences de ces deux séries s'accordent aussi bien qu'on peut le désirer; on ne reconnaît qu'une légère différence constante, qui provient certainement des points de départ du manomètre à air comprimé. La courbe graphique que l'on trace d'après les éléments de chacun de ces tableaux, tourne encore sa concavité vers l'axe des températures, mais elle diffère très-peu d'une ligne droite. D'après cela, j'ai pensé qu'il était inutile de calculer une formule à deux exponentielles; je me suis contenté de la formule plus simple

$$\text{Log } F = a + b\alpha^t,$$

dont j'ai calculé les constantes sur les données suivantes :

$$T_0 = -26^\circ \qquad F_0 = 15339{,}58^{mm}$$
$$T_1 = +7 \qquad F_1 = 31901{,}68$$
$$T_2 = +40 \qquad F_2 = 63359{,}78$$

Les valeurs de ces constantes sont :

$$a = 9{,}2420206$$
$$b = -5{,}0562070 \qquad \log b = 0{,}7038248$$
$$\log \alpha = \bar{1}{,}9991451$$

La table suivante a été déduite de cette formule :

Températures.	Forces élastiques.	$\text{Log } \frac{F}{760}$
°	mm	
— 25	15694,88	1,3149446
— 20	17586,58	1,3643678
— 15	19684,33	1,4133070
— 10	22008,05	1,4617680
— 5	24579,20	1,5097540
0	27420,97	1,5572693

Températures.	Forces élastiques.	Log $\frac{F}{760}$
°	mm	
+ 5	30558,64	1,6043204
10	34019,09	1,6509090
15	37831,66	1,6970427
20	42027,88	1,7427239
25	46641,40	1,7879576
30	51708,55	1,8327487
35	57268,08	1,8771008
40	63359,78	1,9210000

La courbe que l'on a construite d'après les éléments de ce tableau représente parfaitement les observations des deux séries, comme on peut le reconnaître à l'inspection de la Planche V. Si on la compare à la courbe qui est fournie par l'acide carbonique, on reconnaît que les deux courbes se coupent vers la température de + 4°. Ainsi, de — 30° à + 4°, le protoxyde d'azote a une force élastique de vapeur saturée plus grande que l'acide carbonique; et le fait contraire se présente pour les températures plus élevées.

Enfin, comme dernier élément des forces élastiques du protoxyde d'azote liquide, je dois ajouter la température d'ébullition du protoxyde d'azote sous la pression ordinaire de l'atmosphère, telle que je l'ai trouvée précédemment (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXVI, page 259) :

Température du thermomètre à air. . . . . — 87°,90.

Ainsi, aux très-basses températures, la force élastique du protoxyde d'azote est très-supérieure à celle de l'acide carbonique; cela confirme le croisement des deux courbes que je viens d'indiquer.

Chlore.

Le chlore se liquéfie facilement, sous la pression ordinaire de l'atmosphère, dans un mélange réfrigérant de glace et de chlorure de calcium cristallisé. J'ai essayé de déterminer les forces élastiques de sa vapeur dans un appareil en verre, en couvrant la surface du mercure dans le tube manométrique d'une couche d'huile, ou de diverses dissolutions salées; mais le mercure était très-vite attaqué, et toute détermination précise devenait impossible.

Un thermomètre à mercure vivement agité dans du chlore liquide, exposé à l'air, s'est fixé à — 33°,62, le baromètre marquant $0^{m},756$.

M. Faraday a publié, en 1845, sous le titre *Recherches sur la liquéfaction et la solidification des corps dont l'état habituel est l'état gazeux*, un travail très-important dans lequel il annonce la liquéfaction et la solidification d'un certain nombre de substances qui n'étaient connues jusqu'alors qu'à l'état de gaz. Une traduction de ce Mémoire est insérée dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XV, page 257. M. Faraday a déterminé, pour chacun des gaz liquéfiés, les forces élastiques que les vapeurs saturées présentent aux diverses températures, et surtout aux températures très-basses qu'il obtenait avec l'acide carbonique solide s'évaporant à l'air, ou dans le vide, plus ou moins parfait, de la machine pneumatique. Mon premier soin devait être de comparer mes résultats avec ceux de l'illustre physicien anglais. Malheureusement, cette comparaison présente des diffi-

cultés sérieuses, parce que nos moyens de mesure pour les températures et pour les pressions ne sont pas immédiatement comparables.

Dans mes expériences, les températures sont prises sur le thermomètre à air, et sur le thermomètre à mercure dans la partie de l'échelle où je n'ai pu constater aucune différence sensible entre *mes* thermomètres à mercure et le thermomètre à air.

M. Faraday s'est servi d'un thermomètre à alcool, échelle de Fahrenheit, dont *la graduation fut portée au-dessous de* 32 *degrés Fahrenheit, par degrés égaux en capacité, à ceux qui se trouvaient entre* 32° *et* 212°. Or, quel rapport existe-t-il entre les degrés qu'un thermomètre à alcool, ainsi gradué, marque aux très-basses températures, et ceux qu'indiquerait un thermomètre à air dans les mêmes circonstances? Il est impossible de le dire dans l'état actuel des choses. On ne peut pas prendre, immédiatement, le point 100 sur un thermomètre à alcool, parce que l'alcool entre en ébullition à une température inférieure; on est obligé de fixer la valeur du degré du thermomètre à alcool par une observation dans la glace fondante, et par une comparaison avec le thermomètre à mercure à une température T. Mais il est nécessaire, alors, de désigner la température T à laquelle la comparaison a été faite, car la valeur du degré sur le thermomètre à alcool sera sensiblement différente pour les diverses valeurs de T. En un mot, pour prendre les températures sur un thermomètre à alcool, il est nécessaire de comparer ce thermomètre avec le thermomètre à mercure de — 30° à + 60°, afin de pouvoir tracer, exactement, la courbe des dilatations apparentes de l'alcool; les degrés marqués par le thermomètre

a alcool représentant les ordonnées, et ceux du thermomètre à mercure indiquant les abscisses. Comme le thermomètre à alcool n'est jamais employé que pour les basses températures, il est nécessaire, en outre, d'indiquer le degré qu'il marque dans l'acide carbonique solide s'évaporant à l'air, température qui correspond à — 78°,2 du thermomètre à air. Il est indispensable que ces observations soient faites sur *chaque* thermomètre à alcool, parce que les courbes ne sont pas les mêmes pour l'alcool absolu et pour l'alcool à divers degrés d'hydratation (*). En résumé, pour transformer, avec certitude, les températures indiquées par M. Faraday en températures du thermomètre à air, il est nécessaire que le thermomètre à alcool employé par cet habile physicien soit soumis aux comparaisons que je viens d'indiquer.

(*) J'ai souvent employé des thermomètres à alcool pour la mesure des températures très-basses, quand je n'avais pas le loisir de disposer un thermomètre à air. Ces thermomètres contiennent de l'alcool absolu sans matière colorante. La division de la tige a été faite préalablement en capacités égales, mais l'échelle reste arbitraire. On note la position du zéro dans la glace fondante. On inscrit la division à laquelle la colonne s'arrête quand la boule et la colonne liquide ont été maintenues assez longtemps dans de l'acide carbonique solide, pour que le thermomètre marque un état parfaitement stationnaire. Enfin, on fait une détermination semblable dans une colonne de mercure, que l'on congèle dans un mélange de glace et de chlorure de calcium cristallisé. Ces trois points suffisent pour tracer, très-exactement, la courbe sur laquelle on pourra prendre les températures qui correspondent aux diverses divisions de la tige. Cette courbe s'éloigne, en effet, très-peu de la ligne droite dans les basses températures, et elle tourne sa convexité vers l'axe des abscisses, lesquelles représentent les températures du thermomètre à air.

Par comparaison avec un thermomètre à mercure, on fixe ensuite autant de points que l'on veut au-dessus de 0°. Le nouvel arc de courbe continue à tourner sa convexité vers l'axe des abscisses, et la courbure devient de plus en plus prononcée à mesure que la température s'élève.

Les pressions ont été mesurées, dans les expériences de M. Faraday et dans les miennes, sur des manomètres à air comprimé. J'ai développé, longuement, les conditions dans lesquelles mes manomètres sont établis, et les précautions que j'ai prises pour tenir compte des variations de température. De plus, j'ai corrigé les observations du manomètre des écarts que l'air présente par rapport à la loi de Mariotte, et de l'inégalité de son coefficient de dilatation sous les diverses pressions. Aucune correction de ce genre n'a été faite par M. Faraday. D'ailleurs le but de nos recherches n'était pas le même. Je me suis proposé de déterminer, avec toute la précision à laquelle je pourrais atteindre, les forces élastiques des vapeurs saturées, fournies par les substances les plus volatiles que l'on a liquéfiées jusqu'ici, afin de reconnaître si elles sont soumises aux mêmes lois que les vapeurs fournies par les substances qui sont liquides à la température ordinaire de notre atmosphère.

J'ai pensé que ces observations étaient nécessaires pour expliquer quelques divergences qui existent entre mes résultats et ceux de M. Faraday, divergences qui sont, peut-être, plus apparentes que réelles. Quoi qu'il en soit, je donne ici les tableaux des résultats obtenus par le physicien anglais, après avoir transformé l'échelle de Fahrenheit en échelle centigrade, et les forces élastiques qui sont indiquées en atmosphères à 32 pouces anglais de mercure ($0^m,762$) en leurs valeurs dans le système métrique. Je donne également, dans ces tableaux, les $\log \frac{F}{760}$, pour rendre la comparaison plus facile entre les résultats de M. Faraday et les miens, puisqu'il suffit de reporter sur la planche V les points fournis par ces tableaux :

ACIDE SULFUREUX.

T	F	Log $\frac{F}{760}$	T	F	Log $\frac{F}{760}$
— 10°,0	762mm,0	0,0011414	+ 8°,88	1569mm,7	0,3150031
— 7,22	853,4	0,0503390	13,33	1844,0	0,3849473
— 5,00	937,3	0,0910650	17,77	2103,1	0,4420463
— 3,33	1013,6	0,1250101	23,05	2499,4	0,5170222
0	1165,9	0,1858177	32,22	3314,7	0,6396306
+ 0,55	1190,3	0,1970265	37,77	3931,9	0,7137889

La courbe construite sur ces éléments est très-rapprochée de la courbe de la planche V dans les basses températures; elle s'en éloigne de plus en plus vers le bas, à mesure que la température s'élève. Les différences peuvent provenir de la non-comparabilité des thermomètres.

AMMONIAQUE.

T	F	Log $\frac{F}{760}$	T	F	Log $\frac{F}{760}$
— 17°,77	1889mm,7	0,3955793	9°,44	4442mm,5	0,7668138
— 12,61	2286,0	0,4782626	10,77	4572,0	0,7792926
— 7,77	2667,0	0,5452094	11,33	4618,2	0,7864712
— 6,11	2831,6	0,5716782	12,77	4861,6	0,8059656
— 3,33	3078,5	0,6075256	13,61	4953,0	0,8140547
0	3383,3	0,6485269	15,55	5257,8	0,8399905
+ 0,55	3429,0	0,6543539	16,27	5334,0	0,8462394
5,00	3880,2	0,7087115	17,55	5715,0	0,8762026
6,66	4084,3	0,7303010	19,44	5791,2	0,8819550
7,22	4152,9	0,7375370	28,33	7620,0	1,0011414

La courbe que l'on construirait sur les $\log \frac{F}{760}$ de cette table serait au-dessus de la mienne dans les basses températures; elle la couperait vers $+9^\circ$, et descendrait ensuite de plus en plus au-dessous.

ACIDE SULFHYDRIQUE.

T	F	$\log \frac{F}{760}$	T	F	$\log \frac{F}{760}$
$-70^\circ,0$	830,6 mm	0,0385679	$-31^\circ,11$	3009,9 mm	0,5977385
— 67,77	876,3	0,0618392	— 28,88	3280,9	0,6351794
— 63,90	967,7	0,1049451	— 26,66	3605,2	0,6638992
— 58,88	1143,0	0,1772326	— 18,88	4495,8	0,7719934
— 55,56	1272,5	0,2238442	+ 3,33	7132,3	0,9724160
— 50,00	1524,0	0,3021714	8,88	10439,4	1,1378453
— 42,70	1973,6	0,4144455	11,11	11125,2	1,1654864
— 40,00	2179,3	0,4675034			

De -31° à $+11^\circ$, la courbe des $\log \frac{F}{760}$ va assez bien avec la courbe de la planche V. D'après la température d'ébullition que j'ai trouvée (page 617), les forces élastiques seraient trop grandes dans les basses températures.

ACIDE CARBONIQUE.

T	F	Log $\frac{F}{760}$	T	F	Log $\frac{F}{760}$
— 79°,44	869^{mm}	0,0582062	— 26°,11	13564^{mm}	1,2515742
— 77,22	1036	0,1345462	— 20,00	16368	1,3331820
— 70,55	1737	0,3589862	— 15,00	18859	1,3947051
— 63,88	2743	0,5574122	— 12,22	20437	1,4296035
— 59,44	3505	0,6638744	— 9,44	22167	1,4648933
— 48,88	5867	0,8876025	— 5,00	25260	1,5216197
— 36,66	9525	1,0980514	0	29337	1,5866021
— 30,55	11775	1,1900735			

De — 30° à 0°, la courbe construite sur les log $\frac{F}{760}$ de cette table est constamment au-dessus de la mienne, mais l'écart disparaîtrait, peut-être, par la correction faite sur le manomètre de M. Faraday pour l'erreur de la loi de Mariotte.

PROTOXYDE D'AZOTE.

T	F	Log $\frac{F}{760}$	T	F	Log $\frac{F}{760}$
− 87°,22	762 mm	0,0011414	− 40°,00	6637 mm	0,9411582
− 84,44	838	0,0424304	− 37,22	7422	0,9897074
− 81,66	920	0,0872021	− 34,44	8268	1,0365860
− 78,88	1014	0,1378869	− 31,66	9174	1,0817451
− 76,11	1181	0,1914363	− 28,88	10150	1,1256521
− 73,33	1349	0,2491983	− 26,11	11294	1,1720342
− 70,55	1549	0,3092378	− 23,33	12306	1,2093033
− 67,77	1783	0,3703377	− 20,55	13487	1,2491018
− 65,00	2057	0,4324207	− 17,77	14737	1,2875956
− 62,22	2370	0,4939347	− 15,00	16055	1,3247967
− 59,44	2728	0,5550308	− 12,22	17442	1,3607827
− 56,66	3132	0,6150082	− 9,44	18898	1,3956022
− 53,88	3581	0,6731907	− 6,66	20422	1,4292847
− 51,11	4084	0,7302721	− 3,88	22022	1,4620432
− 48,33	4640	0,7857014	− 1,11	23698	1,4938981
− 45,55	5250	0,8393457	+ 1,66	25451	1,5248913
− 42,77	5911	0,8908474			

La courbe construite d'après ce tableau est notablement au-dessous de la courbe de la planche V entre les températures — 30° et + 2°, où cette comparaison est possible.

Conclusions.

Le but principal des recherches qui sont développées dans ce Mémoire était de rassembler les éléments nécessaires

à la recherche d'une loi générale qui lie les forces élastiques des vapeurs saturées avec les températures. A ce point de vue, j'ai dû étendre mes expériences depuis les liquides les plus volatils, ceux qu'on obtient par la compression des gaz, jusqu'aux substances qui n'ont pas de tension de vapeur sensible à la température ordinaire et qui n'entrent en ébullition qu'à des températures très-élevées. Pour ces dernières, je n'ai pas pu pousser les expériences aussi loin que je l'aurais voulu, parce que j'ai été arrêté par l'impossibilité d'obtenir des appareils qui pussent résister, à la fois, aux très-hautes températures auxquelles on doit les soumettre, et aux fortes pressions qu'ils doivent supporter.

Pour opérer sur des substances de propriétés physiques si diverses, il a fallu employer des procédés différents et divers genres d'appareils. J'ai distingué deux méthodes essentiellement différentes :

1° La *méthode statique*, c'est celle dans laquelle on mesure directement la force élastique stationnaire que présente la vapeur saturée, dans un espace où elle existe, seule, à une température que l'on maintient indéfiniment constante. Cette méthode est théoriquement la meilleure, parce qu'elle réalise, matériellement, la définition que l'on donne des forces élastiques des vapeurs. C'est la seule qui doit être appliquée, quand cela peut se faire avec l'exactitude nécessaire. Mais il est difficile de s'en servir pour des températures qui surpassent 100°. Elle convient donc très-bien pour les liquides très-volatils, dont les forces élastiques des vapeurs deviennent considérables sans que la température soit portée très-haut. Elle ne peut s'appliquer aux liquides de volatilité moyenne qu'entre des limites de températures

restreintes, et la vapeur n'atteint pas alors les grandes forces élastiques que l'on a intérêt de connaître. Enfin, la méthode statique est complétement inapplicable aux substances très-peu volatiles, dont les forces élastiques de vapeur sont nulles, ou presque insensibles, aux températures auxquelles les appareils de la méthode statique peuvent être soumis.

2° La *méthode dynamique*, c'est-à-dire celle des ébullitions. Dans ce cas, la substance est portée à l'ébullition sous diverses pressions, mesurées exactement, et l'on note les températures stationnaires que marque un thermomètre plongé dans la vapeur. Cette méthode est la seule qui puisse être appliquée aux substances qui n'entrent en ébullition qu'à de très-hautes températures. On est obligé de s'en servir pour les substances de volatilité moyenne, quand on veut déterminer les forces élastiques que leurs vapeurs présentent au-dessus de 100°. Enfin, on n'a pas de raison pour l'appliquer aux substances très-volatiles, aux gaz liquéfiés par compression, parce que la méthode statique est alors, à la fois, plus précise et d'une application plus facile.

Il n'est pas évident, à priori, que, pour une même substance, les deux méthodes donnent la même relation entre les forces élastiques et les températures. L'ébullition d'un liquide est, en effet, un phénomène très-complexe. La vapeur qui s'échappe d'un liquide bouillant n'a pas à lutter seulement contre l'atmosphère élastique qui presse sur ce liquide; elle a à vaincre l'attraction que le liquide exerce sur les molécules qui ont pris l'état gazeux, ou qui tendent à le prendre; elle doit vaincre la résistance capillaire des parois liquides qui forment les globules, plus ou moins facilement extensibles, où la vapeur est emprisonnée pendant

qu'elle traverse le liquide, etc., etc. Ces résistances accessoires ne peuvent être vaincues que par un excès de calorique, et l'on doit craindre que la vapeur ne possède, au sortir du liquide, à la fois un excès de force élastique et un excès de température. Les deux excès peuvent se neutraliser et disparaître, plus ou moins complétement, dans l'espace où la vapeur n'a plus à lutter que contre la pression de l'atmosphère qui agit sur elle.

Il est donc nécessaire, toutes les fois que l'on applique les deux méthodes à l'étude des forces élastiques d'une même substance, de s'assurer qu'elles donnent des résultats parfaitement comparables, et, pour cela, il faut s'arranger de façon que les deux méthodes puissent fonctionner dans une même étendue de température. On obtient ainsi deux arcs de courbe qui doivent se superposer rigoureusement, quand les deux méthodes donnent les mêmes résultats, ou qui restent séparés quand elles donnent des résultats différents. J'ai eu soin d'appliquer ce contrôle toutes les fois qu'il a été possible de le faire, et il m'a été facile de constater ainsi, par expérience, quelles sont les conditions qui déterminent la séparation des deux courbes.

Les liquides de volatilité moyenne se prêtent facilement à ce contrôle; j'ai reconnu que pour la plupart, *lorsque leur pureté est absolue*, la méthode statique et la méthode dynamique, pratiquées comme je l'ai décrit, donnent des relations sensiblement identiques entre les forces élastiques et les températures. Mais si la substance renferme une portion, même excessivement petite, d'une autre substance volatile, les deux méthodes donnent des résultats sensiblement différents, et les deux courbes se séparent. Ce caractère est tel-

lement sensible que j'ai pu reconnaître ainsi la présence de $\frac{1}{1000}$ d'une substance volatile que j'ajoutais à de l'alcool ou à du sulfure de carbone.

On observe également un écart entre les deux courbes quand le liquide bout avec soubresauts. Le liquide possède alors une cohésion moléculaire, bien difficile encore à définir, et qui est telle qu'il ne se dégage à l'état de vapeur que quand sa température est très-supérieure à celle pour laquelle cette même vapeur, à l'état statique, fait équilibre par son élasticité à la pression de l'atmosphère qui s'oppose à l'ébullition. La vapeur possède alors un grand excès d'élasticité au moment où elle se dégage du liquide ; elle se détend violemment et projette avec force les couches liquides supérieures. Dans ce cas, l'ébullition est intermittente et tumultueuse ; on entend de violents soubresauts ; le thermomètre ne prend pas l'état stationnaire, et si l'ébullition est très-vive, le thermomètre marque quelquefois 10°, 20° et jusqu'à 50° au-dessus de la température où la force élastique de la vapeur, dans l'état statique, ferait équilibre à la pression de l'atmosphère artificielle sous laquelle on fait bouillir le liquide. L'alcool méthylique présente ce phénomène au plus haut degré, et on le reconnaît, à un degré moindre, sur la plupart des produits qui en dérivent. A mon grand étonnement, il se montre très-prononcé dans la plupart des liquides extrêmement volatils, provenant de la liquéfaction des gaz, bien que ces liquides se distinguent par une fluidité et une mobilité extrêmes. J'ai parlé de ce fait à l'occasion de l'acide sulfureux et de l'ammoniaque (pages 587 et 600). Lorsque ces liquides sont tranquilles dans un tube ouvert, un thermomètre qui y plonge marque souvent 10° et 20° au-

dessus de la température à laquelle la vapeur, à l'état statique, fait équilibre à la pression de l'atmosphère ; si l'on vient à agiter le liquide par une vibration communiquée au tube, une espèce d'explosion a lieu et le liquide est projeté au loin.

On conçoit que, par suite de la grande énergie avec laquelle le liquide s'oppose à la vaporisation, la vapeur formée doit être absorbée violemment par le liquide, aussitôt que les circonstances deviennent favorables; elle doit être condensée *instantanément,* pour ainsi dire. On s'explique ainsi les violents coups de marteau que j'ai constatés pour l'acide sulfureux et pour l'ammoniaque, et qui sont comparables à ceux du marteau d'eau dont on montre les effets dans les cours élémentaires de physique.

Les liquides ne montrent pas cette irrégularité d'ébullition, au même degré, sous toutes les pressions. Pour la plupart, l'ébullition tumultueuse et les grandes variations de température se présentent sous les faibles pressions, et quand la pression atteint six ou huit atmosphères, l'ébullition devient presque régulière. Une seule substance, l'acide méthyloxalique, m'a présenté le fait inverse; l'ébullition était régulière, en apparence, jusqu'à la pression de deux à trois atmosphères, et les soubresauts se sont fait entendre avec force sous des pressions plus élevées.

Enfin, pour les substances qui ne bouillent qu'à de hautes températures et avec soubresauts, il existe une autre cause d'incertitude qui peut donner des erreurs considérables, surtout quand la vapeur a une faible chaleur spécifique. On est obligé d'employer une chaudière métallique, à parois épaisses, et de la chauffer par un feu très-vif pour maintenir l'ébullition. Il est alors difficile d'éviter que la paroi de la

chaudière, même au-dessus du liquide bouillant, n'acquière une température supérieure à celle de ce liquide ; le thermomètre qui plonge seulement dans la vapeur marque une température plus élevée que celle qui appartient à l'ébullition. On reconnaît aisément que cette circonstance se présente, car le thermomètre ne prend plus l'état stationnaire, et il indique une température d'autant plus élevée que l'ébullition est plus vive, c'est-à-dire que le feu est plus actif sous la chaudière. Le mercure présente un exemple remarquable de cette anomalie, et je n'ai pas trouvé d'autre moyen de m'en affranchir qu'en plongeant le réservoir du thermomètre à air dans le mercure bouillant. Mais, dans ce cas, on note la température du liquide en ébullition, et cette température peut être sensiblement supérieure à celle que présenterait la vapeur au moment où elle prend son élasticité normale au sortir du liquide.

Dans l'ignorance où nous sommes encore d'une loi générale qui lie les forces élastiques d'une vapeur saturée avec les températures, j'ai dû me borner à chercher, pour chaque substance, une formule d'interpolation qui représentât l'ensemble des observations aussi exactement que possible. Mais j'ai voulu que cette formule fût de même nature pour toutes les substances, et, de plus, qu'elle pût représenter l'état initial et l'état final, les plus probables : c'est-à-dire une force élastique nulle pour la température infiniment basse; et, pour les températures infiniment élevées, soit une force élastique infinie, soit une force élastique limitée, suivant les valeurs que les observations directes donneraient aux constantes de la formule. Il est peu probable, en effet, que les forces élastiques d'une même vapeur puissent croître indéfiniment

à mesure que les températures s'élèvent, sans qu'il y ait changement d'état; car la densité croîtrait aussi indéfiniment pour une substance qui conserverait toujours l'état de fluide élastique; et elle dépasserait bientôt, de beaucoup, les plus fortes densités que la même substance nous montre à l'état liquide ou solide.

Ces considérations et beaucoup d'autres que j'ai suffisamment développées (page 361 et t. XXI, page 582 et suiv.) m'ont fait adopter la formule

$$\log F = a + b\alpha^t + c\beta^t,$$

que M. Biot a appliquée, le premier, à la vapeur d'eau (*Connaissance des temps* pour 1844).

Or, l'application de cette formule à un nombre considérable de substances, de propriétés physiques si diverses, donne lieu, immédiatement, à cette observation importante: *Pour toutes ces substances*, à l'exception d'une seule, *les valeurs des bases* α *et* β *des exponentielles sont des fractions qui approchent beaucoup de l'unité.* Ainsi la somme algébrique $b\alpha^t + c\beta^t$ qui dépend, seule, de la température ne peut, dans aucun cas, croître indéfiniment, et Log F tend vers un maximum qu'il ne peut pas dépasser. En d'autres termes, la courbe qui a Log F pour ordonnée a une asymptote parallèle à l'axe des températures. Il résulte donc de nos formules que : *la force élastique d'une vapeur quelconque ne croît pas indéfiniment avec la température, mais qu'elle converge vers une limite qu'elle ne peut pas dépasser.*

Les courbes graphiques de la planche V, pour lesquelles on a pris pour ordonnées Log $\frac{F}{760}$, font voir, très-nettement, l'existence de cette limite, car, pour toutes ces courbes, la

tangente s'incline, de plus en plus, vers l'axe des températures, à mesure que la température croît, et d'après le changement successif de courbure, on peut admettre que l'asymptote n'est pas très-loin.

Une seule de toutes les substances sur lesquelles j'ai opéré fait exception à cette loi, c'est l'éther vinique, pour lequel j'ai trouvé $\text{Log}\,\alpha = 0{,}0145775$; ainsi α est ici plus grand que l'unité. Mais le terme $b\alpha^t$ est singulièrement diminué par la valeur très-petite du coefficient b ($b = 0{,}0002284$); de plus j'ai longuement insisté (page 375 et suivantes) sur la difficulté que j'avais trouvée à me procurer de l'éther bien pur et homogène; j'ai fait voir que l'éther, renfermé dans des ballons scellés à la lampe, subit avec le temps des modifications, *probablement isomériques*, qui ne se reconnaissent pas à l'analyse chimique, mais qui se manifestent très-clairement par les changements de forces élastiques que l'éther subit aux basses températures. Il est clair que l'anomalie présentée par une substance aussi éminemment mobile dans sa constitution n'est pas une objection sérieuse contre la loi générale que je viens d'énoncer. D'ailleurs, il est facile, en faisant subir à quelques-unes des données expérimentales que j'ai admises pour le calcul des constantes, des changements assez petits pour ne pas être improbables, de calculer une formule pour l'éther qui satisfasse également à la loi, sans présenter un écart des observations plus considérable que celui que nous avons trouvé dans les différentes séries faites sur l'éther provenant de diverses préparations (1).

---

(1) Il suffit, en effet, de changer très-peu les valeurs de F_2, F_3, et F_4 de la formule de la page 392 pour obtenir une nouvelle formule qui s'accorde avec les

Il ne m'a pas été possible de pousser les expériences assez loin sur aucune des substances que j'ai soumises aux

---

observations aussi bien que les précédentes, mais qui ne présente plus l'anomalie de log α ; en effet, si l'on part des données suivantes :

$$T_0 = -20 \qquad F_0 = 68{,}90$$
$$T_1 = +15 \qquad F_1 = 353{,}62$$
$$T_2 = 50 \qquad F_2 = 1263{,}00$$
$$T_3 = 85 \qquad F_3 = 3450{,}00$$
$$T_4 = 120 \qquad F_4 = 7700{,}00$$

on trouve pour les constantes :

$$a = 5{,}5111670$$
$$b = -3{,}0926501 \qquad \text{Log } b = 0{,}4903310$$
$$c = -0{,}5802977 \qquad \text{Log } c = \bar{1}{,}7636509$$
$$\text{Log } \alpha = \bar{1}{,}9978164$$
$$\text{Log } \beta = \bar{1}{,}9943828$$
$$t = T + 20$$

De cette nouvelle formule on déduit la table suivante, qu'on peut facilement comparer aux observations :

Températures du thermomètre à air.	Forces élastiques de la vapeur.	Log $\frac{F}{760}$	Températures du thermomètre à air.	Forces élastiques de la vapeur.	Log $\frac{F}{760}$
°	mm		°	mm	
— 20	68,90	»	+ 55	1479,44	0,2892847
— 15	89,36	»	60	1723,98	0,3557195
— 10	114,88	»	65	1998,93	0,4199842
— 5	146,29	»	70	2306,63	0,4821646
0	184,65	»	75	2649,46	0,5423445
+ 5	231,12	»	80	3029,80	0,6006009
10	286,97	»	85	3450,03	0,6570090
15	353,62	»	90	3912,49	0,7116398
20	432,55	»	95	4419,52	0,7645618
25	525,39	»	100	4973,38	0,8158384
30	633,91	»	105	5577,57	0,8656315
35	759,93	»	110	6230,38	0,9137009
40	905,41	0,0760298	115	6937,69	0,9604010
45	1072,39	0,1495392	120	7700,00	1,0056771
50	1263,00	0,2205892			

observations, pour approcher de cette limite des forces élastiques de vapeur. Cette recherche ne pourrait se faire, d'ailleurs, que sur les substances qui ne subiraient à cette haute température, et sous une aussi forte condensation, ni transformation chimique, ni changement de constitution moléculaire ; ce seul fait peut en restreindre beaucoup le nombre.

Si l'on pouvait admettre que mes formules sont applicables beaucoup au delà des limites entre lesquelles sont comprises les données expérimentales qui ont servi au calcul des constantes, on déduirait, immédiatement, de ces formules la limite d'élasticité de chaque vapeur. Il me paraît probable que les limites ainsi trouvées seraient souvent plus grandes que les limites véritables ; en un mot, je pense qu'en approchant de cette limite, l'inflexion de la courbe vers l'axe des températures devient plus grande que ne l'indique la formule. Je ne puis en citer qu'un seul exemple, c'est celui que l'acide carbonique m'a offert (page 624) : à partir de $+25^{\circ}$ qui correspond à une pression de 66 atmosphères, la courbe des $\text{Log}\,\frac{F}{760}$ éprouve une accélération d'inflexion que je n'ai trouvée pour aucune autre substance, et qui est telle qu'on ne peut plus en tenir compte avec notre formule à deux exponentielles. Cette inflexion anormale se continue jusqu'à la plus haute pression de 82 atmosphères où j'ai pu pousser les expériences.

Il est intéressant de comparer entre elles les valeurs numériques que prennent les diverses constantes de la formule ($\text{Log}\,F = a + b\alpha^{t} + c\beta^{t}$) pour toutes les substances que j'ai pu soumettre à mes expériences. Je les réunis dans le tableau suivant :

	CONSTANTES DE LA FORMULE.					LIMITES des températures entre lesquelles la formule A ÉTÉ CALCULÉE	t
	a	b	c	Log α	Log β		
Eau.	6,2640348	− 4,9253208	− 1,3796663	$\bar{1}$,9983438	$\bar{1}$,9940403	− 20°, +220°	T + 20
Alcool.	5,4562028	− 4,9809960	+ 0,0485397	$\bar{1}$,9970857	$\bar{1}$,9409485	− 20, +150	T + 20
Éther.	5,0286298	+ 0,0002284	− 3,1906390	0,0145775	$\bar{1}$,9968777	− 20, +120	T + 20
Sulfure de carbone.	5,4011662	− 3,4405663	− 0,2857386	1,9977628	$\bar{1}$,9911997	− 20, +140	T + 20
Chloroforme.	5,2253893	− 2,9531281	− 0,0668673	$\bar{1}$,9974144	$\bar{1}$,9868176	+ 20, +164	T − 20
Benzine.	5,1309348	− 4,1408748	− 0,3880000	$\bar{1}$,9974554	$\bar{1}$,9802079	− 24, +164	T + 24
Chlorure de carbone. . . .	12,0962331	− 9,1375180	− 1,9674890	$\bar{1}$,9997120	$\bar{1}$,9949780	− 20, +188	T + 20
Éther chlorhydrique. . . .	5,3517889	− 3,2622870	− 0,0969484	$\bar{1}$,9972423	$\bar{1}$,9797147	− 32, + 92	T + 32
Éther bromhydrique. . . .	5,2894363	− 3,4977248	− 0,1214656	$\bar{1}$,9973769	$\bar{1}$,9823164	− 24, +136	T + 24
Esprit de bois.	5,9051569	− 4,5376050	− 0,3666842	$\bar{1}$,9977329	$\bar{1}$,9891933	− 14, +142	T + 14
Hydrocarbure de brôme. . .	5,0188136	− 5,2589812	+ 0,4162589	$\bar{1}$,9975516	$\bar{1}$,9712880	− 28, +224	T + 28
Acetone.	5,0092711	− 3,1660222	− 0,1479018	$\bar{1}$,9369193	$\bar{1}$,6827856	+ 22, +138	T − 22
Chlorure de silicium. . . .	4,5959125	− 3,3287708	»	$\bar{1}$,9965260	»	− 26, + 62	T + 26
Chlorure phosphoreux. . . .	4,7479108	− 3,1683558	»	$\bar{1}$,9968895	»	0, + 68	T
Chlorure de bore.	4,8139298	− 2,7690345	+ 0,0120096	$\bar{1}$,9965575	$\bar{1}$,9770709	− 27, + 81	T + 27
Chlorure de cyanogène. . .	6,7987932	− 4,5779773	− 0,3863952	$\bar{1}$,9983200	$\bar{1}$,9762571	− 30, + 70	T + 30
Éther méthyloxalique. . . .	5,0791019	− 2,9973350	»	$\bar{1}$,9974606	»	+110, +250	T − 110
Essence de térébenthine. . .	4,2617889	− 4,6774900	+ 0,7286714	$\bar{1}$,9966890	$\bar{1}$,9868328	0, +160	T
Mercure.	5,6610459	− 7,7449870	− 0,3819711	$\bar{1}$,9987562	$\bar{1}$,9880938	0, +512	T
Soufre.	5,1545031	− 2,7445700	»	$\bar{1}$,9986684	»	0, +553	T
Acide sulfureux.	5,6663790	− 3,0116890	− 0,1465400	$\bar{1}$,9972989	$\bar{1}$,9872900	− 28, + 62	T + 28
Éther méthylique.	5,2032643	− 2,2577857	»	$\bar{1}$,9965861	»	− 20, + 32	T + 20
Éther méthylchlorhydrique. .	5,4884600	− 2,7257704	»	$\bar{1}$,9969750	»	− 30, + 30	T + 30
Ammoniaque.	11,5043330	− 7,4503520	− 0,9499674	$\bar{1}$,9996014	$\bar{1}$,9939729	− 22, + 82	T + 22
Acide sulfhydrique.	5,5881602	− 2,0718690	+ 0,0145224	$\bar{1}$,9966926	$\bar{1}$,9579740	− 28, + 68	T + 28
Acide carbonique.	5,6771989	− 2,2651888	+ 0,6388035	$\bar{1}$,9947089	$\bar{1}$,9910406	− 26, + 42	T + 26
Protoxyde d'azote.	9,2420206	− 5,0562070	»	$\bar{1}$,9991451	»	− 26, + 40	T + 26

Ainsi l'un des termes à exponentielle, ordinairement le terme $c\mathcal{C}^t$, a toujours une valeur beaucoup plus petite que l'autre, et cette valeur diminue encore rapidement à mesure que la température s'élève; de sorte que le terme $c\mathcal{C}^t$ n'est ordinairement qu'un correctif de la formule plus simple $\text{Log}\,F = a + b\alpha^t$. Il y a plus, pour certaines substances, le terme $c\mathcal{C}^t$ n'a de valeur sensible que pour les très-basses températures, et il peut être complétement négligé dans la plus grande étendue de la courbe. D'après cela, je me suis demandé si la loi générale du phénomène ne pourrait pas être exprimée par la formule plus simple $\text{Log}\,F = a + b\alpha^t$? Cette dernière formule ne renferme que trois constantes, dont le calcul s'établit sur trois données expérimentales, également espacées. Si l'on calcule, en effet, les trois constantes d'après les trois forces élastiques F_0, F_2, F_4, qui correspondent aux températures T_0, T_2, T_4 que nous avons adoptées pour le calcul des 5 constantes qui entrent dans la formule à deux exponentielles, on obtient une courbe qui n'a de commun avec la courbe représentée par cette dernière formule, que les trois points admis invariablement pour les deux formules. Mais les deux courbes se séparent notablement entre ces points.

Pour arriver à représenter les forces élastiques de vapeur de chaque substance par une formule à une seule exponentielle, on doit s'y prendre autrement : il faut calculer la formule à deux exponentielles, qui passe par cinq points de la courbe expérimentale, puis chercher, par tâtonnement et en se laissant guider par les valeurs algébriques des constantes (t. XXI, page 596), à modifier les ordonnées de quelques-uns de ces points de façon à rendre le terme $c\mathcal{C}^t$ le plus

petit possible, sans toutefois produire des changements que l'expérience rendrait peu probables, ou déclarerait impossibles. Je pense qu'en opérant ainsi on parviendrait, pour beaucoup de substances, à représenter leurs tensions de vapeur par une formule $\text{Log } F = a + b\alpha^t$, dont la courbe s'accorderait avec l'ensemble des observations aussi bien, ou presque aussi bien, que la formule plus complexe $\text{Log } F = a + b\alpha^t + c\beta^t$. La formule à une seule exponentielle est d'une discussion plus facile. Le temps ne m'a pas permis de faire des calculs de ce genre, mais je pense que cette étude présenterait un véritable intérêt.

Comme la formule $\text{Log } F = a + b\alpha^t$ représente, très-approximativement, la courbe expérimentale, même quand on ne prend sur cette courbe, pour le calcul des constantes, que les deux points extrêmes et le point milieu, j'ai pensé qu'il était utile de calculer une formule de cette espèce pour toutes les substances dont j'ai donné précédemment les formules à deux exponentielles, en prenant pour T_0, T_1 et T_2, F_0, F_1 et F_2, dans le calcul de la formule à une seule exponentielle, les mêmes valeurs qui sont désignées par T_0, T_2 et T_4, F_0, F_2 et F_4, dans le calcul de la formule à deux exponentielles. Le tableau suivant renferme les valeurs que j'ai obtenues ainsi pour les trois constantes a, b et $\text{Log } \alpha$:

	CONSTANTES DE LA FORMULE.			LIMITES des températures entre lesquelles la formule A ÉTÉ CALCULÉE.	t
	a	b	Log a		
Eau.	5,4233177	— 5,4642763	$\bar{1}$,9972311	— 20°, + 220°	T + 20°
Alcool.	5,5431975	— 5,0194610	$\bar{1}$,9972021	— 20, + 150	T + 20
Éther.	5,1783777	— 3,3401585	$\bar{1}$,9970503	— 20, + 120	T + 20
Sulfure de carbone.	5,0330157	— 3,3581546	$\bar{1}$,9970960	— 20, + 140	T + 20
Chloroforme.	5,0858959	— 2,8805020	$\bar{1}$,9971359	+ 20, + 164	T − 20
Benzine.	4,6766684	— 4,0746084	$\bar{1}$,9965676	— 24, + 164	T + 24
Chlorure de carbone C^2Cl^6. .	4,9193542	— 3,9281281	$\bar{1}$,9970602	— 20, + 188	T + 20
Éther chlorhydrique.	5,0768377	— 3,0782842	$\bar{1}$,9967117	— 32, + 92	T + 32
Éther bromhydrique.	5,0624175	— 3,3921716	$\bar{1}$,9969523	— 24, + 136	T + 24
Éther iodhydrique.	4,5800247	— 2,7820651	$\bar{1}$,9966816	+ 8, + 60	T − 8
Esprit de bois.	5,3214897	— 4,3206220	$\bar{1}$,9969288	— 14, + 142	T + 14
Hydrocarbure de brôme. . .	5,5784750	— 5,4023837	$\bar{1}$,9981344	— 28, + 224	T + 28
Acétone.	5,1516936	— 2,8563465	$\bar{1}$,9971210	+ 22, + 138	T − 22
Chlorure de silicium.	4,5959125	— 3,3287708	$\bar{1}$,9965260	— 26, + 62	T + 26
Chlorure phosphoreux. . . .	4,7479108	— 3,1683558	$\bar{1}$,9968895	0, + 68	T
Chlorure de bore.	4,8499449	— 2,7930400	$\bar{1}$,9966440	— 27, + 81	T + 27
Chlorure de cyanogène. . . .	4,6723407	— 2,8379200	$\bar{1}$,9954023	— 30, + 70	T + 30
Éther méthyloxalique.	5,0794019	— 2,9973350	$\bar{1}$,9974606	+110, + 260	T −110
Essence de térébenthine. . .	6,1736369	— 5,8570606	$\bar{1}$,9964296	0, + 160	T
Mercure.	6,0617054	— 7,7607654	$\bar{1}$,9989249	0, + 512	T
Soufre	5,1545031	— 2,7445700	$\bar{1}$,9986084	0, + 553	T
Acide sulfureux	5,2802250	— 2,7750750	$\bar{1}$,9965172	— 28, + 62	T + 28
Éther méthylique.	5,2032543	— 2,2577857	$\bar{1}$,9965861	— 20, + 32	T + 20
Éther méthylchlorhydrique. .	5,4884600	— 2,7257704	$\bar{1}$,9969750	— 30, + 30	T + 30
Ammoniaque.	5,7164879	— 2,6124790	$\bar{1}$,9967812	— 22, + 82	T + 22
Acide sulfhydrique.	5,6672296	— 2,1364154	$\bar{1}$,9968989	— 28, + 68	T + 28
Acide carbonique.	6,1737956	— 2,0729820	$\bar{1}$,9971003	— 26, + 42	T + 26
Protoxyde d'azote	9,2420206	— 5,0562070	$\bar{1}$,9991451	— 26, + 40	T + 26

Pour toutes les substances, sans aucune exception, Log α a une valeur plus petite que l'unité; ainsi toutes les formules représentent des courbes qui ont une asymptote parallèle à la ligne des températures. De plus, les valeurs de Log α diffèrent extrêmement peu; elles s'approchent beaucoup d'une moyenne Log $\alpha = \bar{1},997$, et les plus grands écarts se présentent pour des substances dont les forces élastiques n'ont pas pu être déterminées, avec une certitude complète, au moins dans une portion de l'échelle des températures. Ainsi les forces élastiques des vapeurs de mercure et de soufre à 0°, lesquelles entrent dans le calcul des constantes, sont trop petites pour pouvoir être mesurées. L'essence de térébenthine n'est probablement pas une substance unique. Enfin, pour le protoxyde d'azote, les observations commencent à de fortes pressions, et l'on n'a pu construire qu'une portion, presque rectiligne, de la courbe.

Ainsi, lorsqu'on représente les forces élastiques que la vapeur d'une même substance possède aux diverses températures par une formule Log $F = a + b\alpha^t$, la base α de l'exponentielle, telle qu'elle résulte des données expérimentales, ne varie que très-peu; elle oscille autour d'une valeur moyenne pour laquelle Log $\alpha = \bar{1},997$. Dès lors on peut se demander si l'on ne doit pas admettre que cette base est absolument constante pour toutes les substances; dans ce cas, la formule ne renfermerait plus que deux constantes, a et b, qui doivent être déterminées par les observations. Il serait intéressant de chercher si, en partant de cette hypothèse, on parvient à représenter l'ensemble de mes observations avec une approximation suffisante.

La remarque que je viens de faire sur le peu de varia-

bilité de Log α dans la formule à une seule exponentielle s'applique également au Log α qui entre dans la formule à deux exponentielles $\text{Log } F = a + b\alpha^t + c\beta^t$; on voit par le tableau de la page 650 que, sauf quelques exceptions qui s'appliquent à des substances difficiles à obtenir absolument pures, ou qui par leur nature ne se prêtent pas à des expériences très-précises et dans une étendue convenable des températures, les valeurs de Log α oscillent autour de la moyenne $\bar{1},997$. Il conviendrait donc de faire sur la formule à deux exponentielles la même recherche que j'ai proposée pour la formule à une seule exponentielle, savoir : si l'on peut supposer Log α constant dans toutes les formules et calculer les quatre autres constantes d'après les données expérimentales.

Enfin, il y aurait peut-être intérêt à chercher si les formules ainsi modifiées ne pourraient pas prendre une forme très-simple, quand on ne regarderait plus la température t comme une variable indépendante, mais bien comme une fonction d'une autre variable, dont la nature serait telle qu'elle apporterait, par elle-même, les corrections qui compliquent la formule empirique. Je pense, en effet, que l'obstacle principal qui s'oppose à la découverte des lois simples de la théorie de la chaleur tient à ce que nous n'exprimons pas jusqu'ici les phénomènes calorifiques par rapport à leur véritable variable indépendante (t. XXI, page 582). Dans l'état actuel de nos connaissances, nous ne pouvons pas même définir nettement cette variable, nous nous contentons de rapporter les phénomènes calorifiques à la température que nous regardons ainsi, par le fait, comme une variable indépendante. Mais les définitions que nous don-

nons de la température, du zéro de l'échelle thermométrique, etc., etc., sont *absolument arbitraires*. On conçoit dès lors que la loi physique réelle qui, rapportée à la véritable variable indépendante, serait représentée par une formule simple, pourrait prendre une forme très-compliquée si on l'exprimait en fonction d'une variable qui serait, elle-même, une fonction complexe de la variable indépendante.

Il est facile de prendre sur les courbes graphiques de la planche V, ou de déduire des formules qui s'appliquent aux diverses substances, les températures d'ébullition de ces substances sous la pression de $0^{m},760$; je les ai réunies dans le tableau suivant :

Températures d'ébullition sous la pression de 760mm.

Protoxyde d'azote.	− 87°,90	*Annales de Chimie et de Phys.*, 3e série, t. XXVI, page 250
Acide carbonique	− 78,2	d° 258
Acide sulfhydrique	− 61,8	d° 617
Ammoniaque.	− 38,5	d° 608
Chlore.	− 33,6	d° 633
Éther méthylchlorhydrique. . .	− 23,73	Tableau de la page 595
Éther méthylique.	− 23,65	d° 593
Acide sulfureux.	− 10,08	d° 590
Éther chlorhydrique.	+ 12,50	d° 446
Chlorure de cyanogène.	12,66	d° 484
Chlorure de bore.	18,23	d° 481
Éther.	34,97	d° 389
Éther bromhydrique.	38,37	d° 453
Sulfure de carbone.	46,20	d° 402
Acétone.	56,30	d° 472
Chlorure de silicium.	56,81	d° 477
Chloroforme.	60,16	d° 415
Esprit de bois.	66,78	d° 461
Chlorure phosphoreux.	73,80	d° 478
Chlorure de carbone C^2Cl^8 . . .	76,50	d° 439
Alcool.	78,26	d° 366
Benzine.	80,36	d° 428
Eau.	100,00	
Hydrocarbure de brôme.	131,60	d° 469
Essence de térébenthine.	159,15	d° 501
Éther méthyloxalique.	164,20	d° 486
Essence de citron.	174,80	d° 503
Mercure.	357,25	d° 521
Soufre.	490,00	d° 530

Les courbes de la planche V montrent clairement que la loi de Dalton sur les forces élastiques des vapeurs n'est pas exacte. Cette loi s'énonce ainsi : *les forces élastiques des vapeurs croissent suivant une progression géométrique, lorsque les températures croissent en progression arithmétique.* Elle serait représentée par la formule

$$F = a^t,$$

dans laquelle a serait une constante pour chaque substance. Il est utile de montrer jusqu'à quel point cette loi s'éloigne de la vérité :

Soit T la température d'ébullition de la substance sous la pression de $0^m,760$, par suite $F = 760$; nous aurons

$$760 = a^T,$$

$$\text{Log } \frac{F}{760} = (t - T) \text{ Log } a, \quad \text{d'où Log } a = \frac{\text{Log } \frac{F}{760}}{t - T}.$$

Nous pouvons calculer Log a, pour une même substance, en prenant pour t et F leurs diverses valeurs relatives inscrites dans les tableaux; et voir si Log a reste constant. J'ai fait ce calcul pour un certain nombre de substances dont les températures d'ébullition sont comprises entre $-78^\circ,2$ et $+100^\circ$; les résultats sont inscrits dans les tableaux suivants :

Eau. T = 100°.

t	F	t — T	Log a
	mm	°	
0	4,60	— 100	0,022181
25	23,55	— 75	0,020117
50	91,98	— 50	0,018342
75	288,52	— 25	0,016825
100	760,00	0	»
125	1743,88	+ 25	0,014427
150	3581,23	50	0,013464
175	6717,43	75	0,012619
200	11688,96	100	0,011869
225	19097,04	125	0,011201

Alcool. T = 78°,26.

0	12,70	— 78,26	0,022707
25	59,37	— 53,26	0,020789
50	219,90	— 28,26	0,019058
75	665,54	— 3,26	0,017681
100	1697,55	+ 21,74	0,016054
125	3746,88	46,74	0,014783
150	7318,40	71,74	0,013710

Sulfure de carbone. T = 46°,20.

0	127,91	— 46,20	0,016751
26	361,13	— 21,20	0,015243
50	857,07	+ 8,80	0,013738
75	1779,88	28,80	0,012833
100	3325,15	53,80	0,011914
125	5699,69	78,80	0,011105
140	6925,90	93,80	0,010231

Éther chlorhydrique. T = 12°,50.

0	465,18	— 12,50	0,017055
25	1184,17	+ 12,50	0,015444
50	2579,40	37,50	0,014152
75	4982,72	62,50	0,013066
200	8722,76	87,50	0,012113

Acide sulfureux. T = — 10°,08.

t	F	t — T	Log a
	mm	°	
— 25	373,79	— 14,92	0,020656
0	1165,06	+ 10,08	0,018406
+ 25	2915,77	35,08	0,016647
50	6220,01	60,08	0,015196

Acide sulfhydrique. T = — 61°,80.

t	F	t — T	Log a
— 25	3749,33	— 36,80	0,018835
0	8206,29	61,80	0,016721
+ 25	16012,30	86,80	0,015250
50	27814,77	111,80	0,013984

Acide carbonique. T = — 78°,2.

t	F	t — T	Log a
— 25	13007,02	— 53,2	0,023183
0	26906,60	+ 78,2	0,019808
+ 25	50207,32	103,2	0,017635
45	76314,60	123,2	0,016248

Les valeurs de Log *a* ne restent pas constantes pour une même substance; elles diminuent à mesure que la température et la force élastique augmentent.

Une seconde loi de Dalton, qui est regardée par beaucoup de physiciens comme donnant une approximation utile dans bien des cas, consiste à dire que *toutes les substances volatiles ont les mêmes forces élastiques de vapeur à des distances égales de leur température d'ébullition sous la pression ordinaire de l'atmosphère.* Les expériences contenues dans ce Mémoire montrent, surabondamment, que cette loi n'est pas exacte; mais il peut être utile de con-

naître l'étendue des écarts. Le premier tableau le montre pour quelques substances de volatilité moyenne :

	Ébullition sous 0m,760.		10° au-dessous de T.		20° au-dessous de T.		30° au-dessous de T.	
	T	F	t	F	t	F	t	F
Eau	100°,00	760mm	90°,00	525mm,45	80°,00	354mm,64	70°,00	233mm,09
Benzine	80,36	»	70,36	554,20	60,36	395,40	50,36	275,80
Alcool	78,26	»	68,26	502,60	58,26	324,25	48,26	202,30
Sulfure de carbone	46,20	»	36,20	542,60	26,20	377,90	16,20	256,70
Éther chlorhydrique	12,50	»	2,50	516,30	— 7,50	337,10	— 18,50	202,30

Pour que la loi de Dalton fût exacte, il faudrait que les valeurs de F fussent égales dans chaque colonne verticale ; on voit que les différences sont considérables, et elles augmentent à mesure qu'on s'éloigne de la température d'ébullition.

Les différences sont encore plus grandes pour les substances très-volatiles ; on peut le reconnaître dans le tableau suivant :

	Ébullition sous 0m,760.		10° au-dessous de T.		20° au-dessous de T.		30° au-dessous de T.	
	T	F	t	F	t	F	t	F
	°	mm	°	mm	°	mm	°	mm
Acide sulfureux	− 10,08	760,0	− 0,08	1170,6	+ 9,92	1725,4	+ 19,92	2459,3
Éther méthylique....	− 23,65	»	− 13,65	1136,1	− 3,65	1651,3	+ 6,35	2257,4
Ammoniaque	− 38,50	»	− 28,50	935,0	− 18,50	1495,6	− 8,50	2284,6
Acide sulfhydrique...	− 61,80	»	− 51,80	»	− 41,80	»	− 31,80	»
Acide carbonique....	− 78,20	»	− 68,20	»	− 58,20	»	− 48,20	»
Protoxyde d'azote....	− 87,90	»	− 77,90	»	− 67,90	»	− 57,90	»

	40° au-dessous de T.		50° au-dessous de T.		60° au-dessous de T.	
	t	F	t	F	t	F
	°	mm	°	mm	°	mm
Acide sulfureux.....	+ 29,92	3424,6	+ 39,92	4662,5	+ 49,92	6208,9
Éther méthylique....	+ 16,35	3219,7	+ 26,35	4317,3	+ 36,35	»
Ammoniaque........	+ 1,50	3402,6	+ 11,50	4850,8	+ 22,60	6979,3
Acide sulfhydrique...	− 21,80	4205,6	− 11,80	5832,0	− 1,80	7849,0
Acide carbonique....	− 38,20	»	− 28,20	11798,0	− 18,20	15989,0
Protoxyde d'azote...	− 47,90	»	− 37,90	»	− 27,90	12045,3

Lorsqu'on connaît la température d'ébullition d'une substance sous la pression de l'atmosphère, et que l'on veut connaître, approximativement, les forces élastiques de la vapeur pour d'autres températures, le plus sûr est de marquer le point de l'ébullition sur la planche V, et de tracer, au sentiment, à partir de ce point, une courbe qui chemine à peu près régulièrement entre les deux courbes les plus voisines, dont l'une correspond à une substance qui bout à

une température plus élevée, et l'autre à une substance qui bout au-dessous. En prenant cette courbe fictive pour la véritable courbe des forces élastiques, on ne fera pas d'erreur notable tant qu'on ne s'éloignera pas considérablement de la température d'ébullition sous la pression de $0^m,760$.

DEUXIÈME PARTIE.

Sur les températures d'ébullition des dissolutions salines.

Tout le monde sait que les dissolutions salines exigent, pour bouillir, une température plus élevée que l'eau pure, sous la même pression. Pour un même sel, l'excès de température est d'autant plus grand que la proportion de la matière dissoute est plus considérable. Toutes les substances solubles n'ont pas, au même degré, la faculté de retarder la température d'ébullition de l'eau dans laquelle elles sont dissoutes, à poids égaux. Cette faculté ne dépend pas seulement de leur solubilité, elle paraît résulter principalement d'une affinité spéciale de la substance pour l'eau.

Rudberg a fait l'observation très-curieuse que lorsque des dissolutions salines, concentrées, sont maintenues en ébullition à des températures très-supérieures à 100 degrés sous la pression ordinaire de l'atmosphère, les vapeurs qu'elles émettent n'ont cependant que la température qu'elles présenteraient si elles se dégageaient de l'eau pure en ébullition sous la même pression. Rudberg a fait un grand nombre

d'expériences sur les dissolutions les plus variées, et avec des instruments très-précis. Les résultats qu'il a obtenus ne peuvent pas être contestés. La conclusion que cet habile physicien en a tirée est la suivante : *Quelle que soit la température qu'une dissolution doit prendre pour entrer en ébullition, la vapeur ne présente jamais que la température qu'elle aurait si elle se dégageait de l'eau pure ; en d'autres termes, elle présente la température à laquelle la tension de cette vapeur, à saturation dans le vide, fait équilibre à la pression sous laquelle l'ébullition a lieu.* Cette conclusion doit naturellement se rapporter, non-seulement aux dissolutions salines expérimentées par Rudberg, mais encore à toutes les dissolutions, dans un liquide volatil, des substances qui sont fixes à la température où l'ébullition a lieu.

Il n'est pas difficile de se rendre compte de ce fait, qu'une dissolution saline doit bouillir à une température plus élevée que le liquide volatil seul. On conçoit, en effet, que lorsque le liquide volatil pur est soumis à l'action de la chaleur, ses molécules, pour prendre l'état de vapeur, n'ont à surmonter que la pression extérieure à laquelle elles sont soumises, et l'adhérence, ou l'affinité spéciale, que ces molécules possèdent pour les molécules similaires qui ont conservé l'état liquide. Dans le cas d'une dissolution saline, au contraire, les molécules qui prennent l'état de vapeur ont à vaincre, en outre, l'attraction qu'exercent sur elles les particules de la substance dissoute, attraction qui est, en général, plus considérable que celle qui provient des particules similaires. Il est donc nécessaire au développement de la vapeur que le milieu liquide prenne une température plus élevée que s'il était seulement composé de la substance volatile.

Mais je ne conçois pas aussi clairement comment la vapeur, au moment où elle se dégage du liquide, peut présenter une température beaucoup inférieure à celle des dernières couches liquides qu'elle vient de traverser. J'admets que la vapeur, au moment où elle prend naissance au sein de la dissolution, possède une force élastique plus considérable que celle qui fait équilibre à la pression extérieure, parce qu'elle doit vaincre, en outre, la force attractive des particules salines. Mais, aussitôt que cette vapeur s'est rassemblée en bulle s'élevant dans le liquide, elle doit se détendre, et ne conserver que la force élastique qui lui est nécessaire pour faire équilibre à la pression hydrostatique qui a lieu dans la couche liquide où elle se trouve en ce moment, et à l'action capillaire des parois liquides de la bulle, action qui diminue à mesure que la bulle prend plus de développement. J'admets que, par suite de cette détente successive, la température de la vapeur doit s'abaisser; mais, comme la bulle est enveloppée du liquide plus chaud, celui-ci doit fournir constamment la chaleur qui disparaît dans la détente; et la bulle, en sortant du liquide, doit être sensiblement en équilibre de température avec lui. De plus, la vapeur ne sortira pas à l'état de saturation ; elle sera suréchauffée.

Pour expliquer la loi de Rudberg, il faut admettre que la vapeur, tant qu'elle se trouve au milieu de la liqueur bouillante, possède, par suite de l'attraction des particules salines, une densité plus grande que celle qui correspond, sous la même température, à la pression hydrostatique qui s'exerce sur elle, et qu'elle ne prend sa densité normale qu'au moment où, en se dégageant du liquide, elle se soustrait à cette action. La vapeur éprouverait alors une dilata-

tion subite, qui rendrait latent l'excès de chaleur, et la ramènerait, *exactement*, à la température où sa force élastique fait équilibre à la pression atmosphérique.

Mais, d'un côté, il faut admettre que cet excès de densité persiste, quel que soit le volume que la bulle acquiert en s'élevant dans le liquide; car je me suis assuré que la température de la vapeur est la même quand on fait bouillir la dissolution vite ou lentement, et qu'elle est encore la même lorsque le liquide s'élève à une grande hauteur au-dessus du fond chauffé, bien que, dans ce dernier cas, les bulles acquièrent souvent un volume très-considérable avant de crever à la surface du liquide.

D'autre part, pour expliquer le grand abaissement de température que subirait la vapeur au moment où elle s'échappe d'une dissolution bouillante, très-chargée de certains sels, et si l'on admet les résultats que j'ai obtenus sur la quantité de chaleur qui devient latente par l'expansion des fluides élastiques, il faut supposer dans la bulle de vapeur, tant qu'elle existe au sein du liquide, un excès de compression très-considérable, et bien supérieur à celui que l'on peut admettre raisonnablement.

Au reste, j'ai fait quelques expériences pour tâcher de reconnaître si le fait constaté par Rudberg découle d'une loi générale, comme celle qu'il a énoncée, ou s'il doit être attribué, simplement, aux circonstances dans lesquelles l'expérience est faite.

J'ai voulu reconnaître d'abord si ce fait se présentait encore, avec la même constance, lorsqu'on fait bouillir les dissolutions salines sous des pressions très-différentes de la pression atmosphérique ordinaire, car toutes les expériences

de Rudberg ont été faites sous cette dernière pression. Je me suis servi de la petite chaudière en cuivre dans laquelle j'ai fait mes premières déterminations de la force élastique de la vapeur d'eau (*Mémoires de l'Académie*, t. XXI, page 515). Le couvercle de cette chaudière est traversé par quatre tubes fermés hermétiquement à leur extrémité inférieure : deux de ces tubes descendent jusque dans le liquide bouillant; les deux autres s'arrêtent dans la vapeur. Ces tubes renferment une petite quantité de mercure, dans laquelle plongent les réservoirs des thermomètres, qui se trouvent ainsi soustraits à la pression intérieure. Le tube de dégagement de la chaudière communique avec un réfrigérant servant à condenser la vapeur, et ce réfrigérant communique, lui-même, avec un grand réservoir à air, dont on peut faire varier la pression à volonté.

J'ai placé dans la chaudière des dissolutions concentrées de chlorure de calcium, que j'ai fait bouillir sous des pressions, tantôt plus faibles, tantôt plus grandes que celle de l'atmosphère ordinaire; et je notais les températures qu'indiquaient simultanément les thermomètres plongés dans la vapeur et ceux qui descendaient dans le liquide. Les résultats que j'ai obtenus sont inscrits dans les deux tableaux suivants, dont le second se rapporte à une dissolution plus chargée de sel.

PREMIER TABLEAU.

PRESSION sous laquelle l'ébullition a lieu.	TEMPÉRATURE du LIQUIDE.	TEMPÉRATURE de LA VAPEUR.	TEMPÉRATURE que la vapeur d'eau aurait eue si elle avait été produite par de l'eau distillée en ébullition sous la même pression.
mm 82,52	° 52,00	° 47,88	° 47,84
136,61	61,58	58,20	58,16
219,44	71,80	68,73	68,61
286,43	»	74,94	74,84
434,19	87,54	85,09	85,07
757,22	»	99,88	99,90
1807,15	129,86	126,63	126,16
2182,35	136,30	132,92	132,42
2702,13	142,79	140,35	139,81
3123,69	147,91	145,57	145,00

DEUXIÈME TABLEAU.

PRESSION sous laquelle l'ébullition a lieu.	TEMPÉRATURE du LIQUIDE	TEMPÉRATURE de LA VAPEUR.	TEMPÉRATURE que la vapeur d'eau aurait eue si elle avait été produite par de l'eau distillée en ébullition sous la même pression.
mm 57,83	»	° 41,15	° 41,00
58,45	»	41,26	41,17
59,09	»	41,41	41,37
133,07	»	57,78	57,63
198,25	»	66,46	66,31
198,41	78,15	66,50	66,35
282,92	79,10	74,65	74,17
283,68	»	74,72	74,59
362,49	85,10	80,65	80,56
479,17	91,10	87,68	87,59
754,71	102,20	100,00	99,81

On reconnaît, à l'inspection de ces tableaux, que le ther-

momètre plongé dans la vapeur marque, constamment, une température un peu plus élevée que celle qui correspond à la vapeur d'eau pure sous la même pression; mais la différence est petite, et on peut l'attribuer, à la rigueur, au rayonnement du liquide plus chaud, et aux gouttelettes liquides qui sont abondamment projetées par les dissolutions salines en ébullition. Quant aux thermomètres dont les réservoirs descendent dans la liqueur bouillante, leur marche est extrêmement irrégulière; elle présente des variations brusques qui s'élèvent souvent à plusieurs degrés. Il n'est pas possible de rien déduire de certain de leurs indications.

On peut donc admettre que le phénomène observé par Rudberg sur les dissolutions salines en ébullition sous la pression ordinaire de l'atmosphère, se présente encore lorsqu'on les fait bouillir sous des pressions beaucoup plus grandes, ou plus petites.

Pour observer plus facilement les circonstances dans lesquelles le phénomène se passe, j'ai fait quelques expériences dans un ballon de verre à large col (Planche III, fig. 12), sur des mélanges à proportions variables d'eau et d'acide sulfurique, en ayant soin toutefois de ne pas mettre assez d'acide sulfurique pour qu'une portion de cette dernière substance pût passer à la distillation. J'avais ajusté dans le col de ce ballon deux larges tubes de cuivre, rentrant l'un dans l'autre en forme de tuyau de lunette. Le tube supérieur portait, vers son sommet, deux tubulures latérales qui donnaient issue à la vapeur; son orifice supérieur était fermé par un bouchon traversé par la tige d'un thermomètre très-sensible. Avec cette disposition, il était facile d'amener

le réservoir du thermomètre dans une région quelconque du ballon, en conservant la totalité de la colonne mercurielle dans la vapeur.

En opérant ainsi, on reconnaît bien vite qu'il est impossible de trouver une position dans le ballon, où le réservoir du thermomètre ne se recouvre pas constamment d'eau liquide, laquelle retombe, de loin en loin, sous forme de gouttes, dans le liquide bouillant. Or tout le monde conçoit que si l'instrument est constamment mouillé par de la vapeur condensée, il ne peut pas indiquer une température supérieure à celle à laquelle le liquide pur bout sous la même pression. Il est bien évident que toute expérience dans laquelle le thermomètre se mouillera ne prouvera rien en faveur de la loi de Rudberg. Or, cela est arrivé infailliblement dans les expériences de ce dernier physicien.

La plus grande partie de l'eau qui ruisselle sur le thermomètre provient de la condensation sur les parties supérieures de la tige. Pour empêcher cette eau d'atteindre le réservoir, j'ai fixé sur la tige du thermomètre ainsi que le montre la fig. 12, pl. III, immédiatement au-dessus du réservoir, un disque métallique très-mince qui la recueillait; un second disque semblable, attaché au premier par trois fils métalliques, pendait au-dessous du réservoir, de manière à le préserver, à la fois, du rayonnement direct du liquide suréchauffé, et des gouttelettes de dissolution qui sont toujours abondamment projetées par les liquides bouillants. Le réservoir sphérique du thermomètre n'avait d'ailleurs pas plus de 8 millimètres de diamètre.

Même avec cette disposition, il est très-difficile de placer le thermomètre de manière que son réservoir ne se mouille

pas. Tant que le réservoir est à une distance de plus de 3 à 4 centimètres de la dissolution bouillante, il se mouille toujours, et alors il ne peut pas marquer autre chose que la température d'ébullition de l'eau pure. Quand on descend le réservoir plus bas, pour le rapprocher du liquide, la température s'élève, mais en même temps le réservoir se sèche. La température s'élève ainsi, successivement, jusqu'à ce que le réservoir touche le liquide.

La région du ballon dans lequel le thermomètre marque des températures plus élevées que celle de l'ébullition du liquide pur, se reconnaît même ordinairement à la simple vue ; c'est celle dans laquelle les parois intérieures du ballon restent sèches, tandis que les parties supérieures des parois se mouillent constamment de gouttelettes condensées. La hauteur de la couche de vapeur suréchauffée dépend d'ailleurs de la température du liquide bouillant, et surtout de la vivacité de l'ébullition.

En résumé, les observations que je viens de décrire confirment le fait énoncé par Rudberg ; mais elles en montrent en même temps la cause. Car, toutes les fois que le thermomètre n'indique que la température sous laquelle la tension de la vapeur aqueuse pure fait équilibre à la pression extérieure, on reconnaît que le réservoir est mouillé. L'instrument marque, au contraire, toujours une température plus élevée quand son réservoir est sec ; ce que je n'ai pu réaliser que dans les couches de vapeur qui se trouvent à une petite distance du liquide suréchauffé.

Je pense donc que la vapeur qui prend naissance dans les dissolutions salines soumises à l'ébullition est en équilibre

de température avec elles, et ne possède pas une force élastique beaucoup supérieure à la pression hydrostatique qui s'exerce sur elle. Si la température de cette vapeur s'abaisse promptement jusqu'au degré qui correspond à la saturation sous cette pression, cela tient à ce que, à cause du peu de capacité calorifique des vapeurs, rapportée à leur volume, l'excès de chaleur est promptement absorbé par les causes de refroidissement extérieur, et surtout par la vaporisation qui s'exerce sur cette infinité de petits globules liquides, qui sont continuellement projetés dans l'atmosphère de vapeur, au moment où les bulles viennent crever à la surface du liquide bouillant.

J'ai déterminé, sur quelques dissolutions aqueuses, la température à laquelle il faut les élever dans un appareil manométrique, pour que la vapeur, ainsi produite dans le vide, fasse équilibre à la pression de 760 millimètres. L'excès de cette température sur celle de 100 degrés, qui donnerait à la vapeur aqueuse cette même tension de 760 millimètres si elle était en présence de l'eau pure, peut servir de mesure, comme M. Plücker l'a fait remarquer dernièrement, à l'excès d'affinité que la vapeur aqueuse possède pour la substance saline, par rapport à celle dont elle est douée pour les particules similaires d'eau. Mais pour que cette affinité, ainsi mesurée, constituât un caractère spécifique des substances, il faudrait que, pour le même sel, elle variât proportionnellement à la quantité de sel dissoute. Or j'ai reconnu qu'il n'en est pas ainsi pour la plupart des substances. La variation suit une loi plus complexe, qui paraît dépendre de la nature du sel.

J'attachais surtout de l'intérêt à comparer la température à laquelle la vapeur émise dans le vide par une dissolution

saline fait équilibre à une pression de 760 millimètres, avec la température que présente la même dissolution quand on la fait bouillir sous cette même pression. Malheureusement, il est à peu près impossible de déterminer, avec quelque précision, la température d'ébullition d'une dissolution saline concentrée. L'ébullition est toujours irrégulière; elle se fait par saccades et par soubresauts, et le thermomètre marque des variations brusques qui dépassent quelquefois 10 degrés. On sait d'ailleurs que la température d'ébullition varie avec la nature du vase et la forme de ses parois.

L'ébullition d'un liquide est un phénomène très-compliqué, surtout lorsque ce liquide n'est pas homogène. Des forces moléculaires, dont la nature est encore peu connue, y jouent un rôle important. Il est impossible de faire abstraction de ces actions complexes, et de ne tenir compte, dans l'étude de ce phénomène, que de la pression de l'atmosphère extérieure et de la température du liquide bouillant.

Mais, s'il est à peu près impossible de déduire des résultats certains de la détermination des températures d'ébullition des dissolutions salines, il n'en est pas de même des forces élastiques des vapeurs que ces dissolutions émettent dans le vide. Celles-ci peuvent être déterminées avec une grande précision, et je ne doute pas que cette étude ne fournisse, par la suite, un moyen très-précieux pour constater les phénomènes chimiques qui se passent dans les dissolutions. Je me suis assuré, en effet, qu'aussitôt qu'un phénomène de cette nature a lieu sur des substances dissoutes, il se manifeste par un point singulier dans la

courbe des forces élastiques de la vapeur fournie par la dissolution.

Je citerai quelques exemples des phénomènes qui peuvent être étudiés par cette méthode.

On sait que certains sels cristallisent de leurs dissolutions aqueuses avec des quantités d'eau différentes, suivant la température à laquelle la cristallisation a lieu. On peut se demander si cette eau se combine avec le sel au sein même de la liqueur, ou si cette combinaison ne s'effectue qu'au moment de la cristallisation. Les sulfates de soude, de fer, de cuivre, de manganèse, etc., fournissent des exemples très-curieux de ces modifications.

Il sera intéressant de comparer les variations que suit la force élastique de la vapeur fournie par une dissolution saline à diverses températures, avec les variations que subit la solubilité du sel dans les mêmes circonstances.

Enfin, quand on sera parvenu à constater la loi par laquelle on peut calculer la force élastique de la vapeur fournie par le mélange, à proportions connues, de deux dissolutions qui n'exercent pas d'action chimique l'une sur l'autre, d'après les forces élastiques des vapeurs émises par les dissolutions isolées, on pourra constater si les doubles décompositions ont lieu au sein même des dissolutions, ou seulement au moment de la cristallisation.

Ce peu d'exemples, qu'il me serait facile de multiplier, suffit pour faire voir que l'étude des forces élastiques des vapeurs émises par les dissolutions fournira, pour l'étude d'une foule de phénomènes de chimie moléculaire, un mode d'investigation précieux, dont on peut attendre des résultats aussi importants que ceux que M. Biot, et après lui plu-

sieurs autres physiciens, ont déduits de l'étude de la polarisation rotatoire. Ce mode aura, d'ailleurs, l'avantage d'une application plus étendue.

Jusqu'ici, je n'ai pu faire, dans cet ordre d'idées, qu'une série d'observations sur les dissolutions des sulfates que j'ai mentionnés plus haut. Malgré le vif intérêt que j'attachais à ce genre de recherches, j'ai été obligé de l'abandonner momentanément, parce qu'il m'éloignait trop du but principal vers lequel mes efforts doivent se diriger.

TROISIÈME PARTIE.

Des forces élastiques des vapeurs dans les gaz.

Les physiciens admettent, généralement, que les vapeurs se comportent dans les gaz comme dans le vide, avec cette seule différence que, dans les gaz, l'équilibre de tension s'établit lentement, tandis que, dans le vide, il s'établit presque instantanément. On montre, dans les cours de physique, un appareil imaginé par Gay-Lussac, et à l'aide duquel on démontre que les forces élastiques des vapeurs dans les gaz sont exactement les mêmes que dans le vide. Néanmoins, il n'est fait mention, nulle part, d'expériences précises ayant servi à établir cette loi, qui est d'une grande importance, notamment pour la météorologie.

A l'époque où je me livrais à mes études sur l'hygrométrie qui ont été publiées dans le tome XV des *Annales de Chimie et de Physique,* j'ai déterminé, avec grand soin, le poids de la vapeur aqueuse qui se trouve dans l'air atmosphérique, à ses différents états de saturation. Je reconnus que, même pendant de longues pluies continues qui devaient maintenir

l'air à l'état de saturation, la quantité d'eau trouvée par l'expérience était constamment plus faible que celle que je déterminais par le calcul, en me basant, d'un côté, sur les forces élastiques que j'avais trouvées à la vapeur aqueuse dans le vide, et, de l'autre, sur la densité théorique de cette vapeur.

Cette circonstance pouvait tenir à deux causes :

1° La force élastique de la vapeur d'eau pouvait bien ne pas être exactement la même dans l'air que dans le vide;

2° La densité réelle de la vapeur d'eau dans l'air pouvait différer de celle que l'on obtient par le calcul, en se fondant sur la loi de Mariotte et sur la densité théorique; car cette densité n'avait été vérifiée par Gay-Lussac qu'à la température de 100 degrés, et sous des pressions peu différentes de la pression ordinaire de l'atmosphère.

J'ai voulu d'abord déterminer, aussi exactement que possible, le poids de la vapeur que l'air saturé d'humidité peut contenir aux diverses températures; car on peut objecter que, dans les expériences où je puisais l'air saturé immédiatement dans l'atmosphère, il restait de l'incertitude sur l'évaluation exacte de la température. Mes nouvelles expériences étaient à l'abri de cette objection ; car je puisais l'air, au moyen d'un aspirateur, dans une série de tubes remplis d'éponge mouillée, et maintenus à une température rigoureusement invariable pendant toute la durée de l'expérience. Les soixante-huit déterminations que j'exécutai ainsi, entre les limites de température de 0 degré à + 27 degrés, ont toutes donné des poids de vapeur plus faibles que ceux que l'on déduit du calcul. Les différences sont néanmoins peu considérables, car elles s'élèvent rarement à $\frac{1}{50}$ du poids total.

Le fait se trouvant ainsi parfaitement constaté, pour en

trouver la cause, j'entrepris des expériences afin de déterminer, directement, la densité de la vapeur aqueuse dans les limites de température analogues à celles qui existaient dans mes premières expériences, ainsi que les forces élastiques de cette vapeur dans l'air. Malheureusement, la détermination directe de la densité de la vapeur d'eau dans les gaz présente des difficultés à peu près insurmontables aux basses températures, parce que la quantité pondérale de cette vapeur est trop petite par rapport à celle du fluide élastique total. J'ai été obligé de me borner à faire les expériences dans le vide. Tant que la fraction de saturation n'atteint pas $\frac{8}{10}$, j'ai trouvé pour la vapeur d'eau une densité égale à celle que l'on déduit de la densité théorique, en y appliquant la loi de Mariotte. Mais cette densité augmente rapidement quand on approche de la saturation. Je crois, néanmoins, que cet accroissement rapide est produit, principalement, par une condensation d'eau liquide sur les parois du ballon dans lequel je faisais mes expériences; et cette condensation commence longtemps avant la saturation.

Je n'ai trouvé aucun moyen d'éviter cette cause d'erreur, et je crois que le procédé le plus précis pour déterminer la densité d'une vapeur dans un gaz, consiste encore à condenser par des substances absorbantes la vapeur qui se trouve dans un volume déterminé de ce gaz, dans des conditions bien connues de température et de pression. Mais, dans ce cas, il faut être bien fixé sur la loi des forces élastiques.

J'ai relaté, à la page 134 de mon Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome XV), les expériences que j'ai faites pour déterminer directement la force élastique de la vapeur d'eau à saturation dans l'air et dans le gaz

azote, aux diverses températures. Les quatre-vingt-onze déterminations que j'ai faites entre 0 et 40 degrés ont donné, sans exception, des forces élastiques de la vapeur d'eau plus faibles dans l'air que dans le vide. Les différences sont du même ordre que celles que j'ai trouvées précédemment entre les poids de l'eau qui sature un volume connu d'air, et les poids que l'on déduit du calcul. Et cependant, dans ces expériences, je me suis appliqué à varier les circonstances autant que possible, et surtout à réaliser celles dans lesquelles on pouvait espérer obtenir la saturation.

La vapeur d'eau n'ayant qu'une faible tension aux basses températures, il était important d'étendre ces expériences à des liquides plus volatils. C'est ce que j'ai fait sur l'éther, le sulfure de carbone et la benzine. L'appareil que j'ai employé est celui qui a été décrit (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XV, p. 131). On plaçait dans un ballon de 600 à 700 centimètres cubes de capacité une petite ampoule hermétiquement fermée et contenant le liquide sur lequel on voulait opérer. Ce ballon, au col duquel on avait soudé préalablement un tube d'un diamètre plus ou moins large, communiquait avec un manomètre à mercure. L'ensemble de l'appareil était placé dans une grande cuve remplie d'eau, que l'on maintenait à une température constante. Une partie des parois de la cuve était remplacée par une glace, à travers laquelle on pouvait observer le manomètre. L'appareil étant disposé, on faisait un grand nombre de fois le vide dans le ballon, et on y laissait rentrer de l'air parfaitement sec. Enfin, on fermait hermétiquement l'appareil, en y laissant de l'air sous la pression de l'atmosphère.

On commençait alors par déterminer directement les for-

ces élastiques que prenait cet air sec, maintenu sous un volume constant, aux diverses températures ; puis, après avoir opéré la rupture de l'ampoule par l'action de la chaleur, on recommençait cette même série d'observations sur l'air saturé de vapeur. Le liquide renfermé dans l'ampoule avait séjourné préalablement au contact de l'air, pour qu'il n'eût pas de tendance à absorber l'air du ballon. De plus, on faisait varier, dans les diverses expériences, le volume de l'ampoule par rapport à celui du ballon, afin de s'assurer que l'absorption de l'air par le liquide, ou son dégagement, n'exerçait pas de perturbation sensible.

Voici maintenant quelques-uns des résultats que j'ai obtenus sur l'éther :

PREMIÈRE SÉRIE.

Capacité du ballon : 668 centim. cubes. L'ampoule renfermait $7^{cc},4$ de liquide. Force élastique de l'air à o degré : $731^{mm},89$.

TEMPÉRATURES.	FORCES ÉLASTIQUES de la vapeur DANS LE GAZ.	FORCES ÉLASTIQUES de la vapeur DANS LE VIDE.	DIFFÉRENCES.
$5^{\circ},17$	$225^{mm},94$	$232^{mm},5$	$6^{mm},6$
14,42	340,15	345,3	5,1
14,38	336,48	344,5	8,0
20,78	439.50	445,6	6,1
20,78	439,78	445,6	5,8
11,09	297,10	300,2	3,1
11,11	296,78	300,6	3,8
19,37	414,02	423,1	9,1
12,22	311,30	315,0	3,7

DEUXIÈME SÉRIE.

Capacité du ballon : 690 centimètres cubes. L'ampoule renfermait $7^{gr},7$ de liquide.
Force élastique de l'air seul à 0 degré : $724^{mm},22$.

Dans cette série, on opère constamment par voie de température descendante, afin de réaliser plus sûrement la saturation.

TEMPÉRATURES.	FORCES ÉLASTIQUES de la vapeur DANS LE GAZ.	FORCES ÉLASTIQUES de la vapeur DANS LE VIDE.	DIFFÉRENCES.
33°,51	702,69 mm	722,8 mm	20,1 mm
33,62	705,09	726,0	20,9
30,97	646,62	659,0	13,4
26,52	552,67	559,2	6,5
22,83	479,63	484,0	4,4
20,05	429,69	433,9	4,2
19,99	428,88	433,0	4,1
14,26	337,71	341,0	3,3

Ces tableaux, dans lesquels je n'ai inscrit que les plus grandes tensions observées à une même température, montrent que les forces élastiques de la vapeur d'éther dans l'air sont constamment plus faibles que celles que j'ai obtenues dans le vide : les différences sont d'autant plus grandes que les forces élastiques sont elles-mêmes plus considérables.

Dans la crainte que le tube qui établissait la communication entre le ballon et le manomètre, dans les précédentes expériences, ne fût pas assez large pour permettre une diffusion convenable de la vapeur, je donnais à ce tube le même

diamètre qu'au tube manométrique lui-même, c'est-à-dire 22 millimètres. C'est dans ces conditions que la série suivante a été faite. On prenait d'ailleurs la précaution de faire passer par distillation, avant de commencer les observations, une petite quantité de liquide dans le tube manométrique, afin d'être sûr que tout l'air était saturé de vapeur.

TROISIÈME SÉRIE.

Force élastique de l'air seul à 0 degré : 706^{mm},91.

TEMPÉRATURES.	FORCES ÉLASTIQUES de la vapeur DANS LE GAZ.	FORCES ÉLASTIQUES de la vapeur DANS LE VIDE.	DIFFÉRENCES.
16°,73	368^{mm},81	379^{mm},7	10^{mm},9
16,75	369,39	379,8	10,4
20,78	435,21	445,8	10,6
20,79	435,26	445,9	10,7
29,31	583,81	619,0	36,2
29,31	588,68	619,0	30,3
29,31	593,03	619,0	26,0
22,84	470,13	483,8	13,7
22,86	406,03	483,9	17,9
22,84	467,54	483,8	16,3

On remarquera que cette série présente des différences encore plus grandes que les précédentes ; mais cela tient à ce qu'on ne s'est pas borné ici à n'inscrire que les déterminations maxima. Les observations pour une même température ont été faites à une demi-heure d'intervalle.

Il serait trop long d'indiquer ici les diverses circonstances dans lesquelles les déterminations partielles ont eu lieu pour

ces trois séries : ces circonstances exercent une grande influence sur les valeurs que l'on trouve pour les forces élastiques de la vapeur. Je me contenterai de dire que, souvent, on ne faisait une détermination qu'après avoir maintenu le bain pendant plusieurs heures à une température rigoureusement constante, et dans une agitation continuelle. D'autres fois, on laissait le bain se refroidir très-lentement, en le maintenant constamment agité, et l'on faisait la mesure pendant cette période de température descendante; cette circonstance était éminemment favorable à la saturation.

On obtient les plus grandes valeurs pour les forces élastiques à une même température, quand on refroidit subitement le ballon pour amener une condensation abondante de vapeur, puis qu'on établit promptement la température stationnaire. Si l'on observe ensuite, de quart d'heure en quart d'heure, la température du bain agité restant rigoureusement constante, on voit la force élastique diminuer successivement pendant plusieurs heures. Si, au contraire, on élève lentement la température du bain jusqu'au point où on la rend stationnaire, et qu'on observe ensuite de quart d'heure en quart d'heure, on reconnaît que la tension de la vapeur augmente continuellement, sans atteindre cependant, non-seulement la tension qu'elle présente dans le vide, mais même celle qu'on observe à la même température dans les expériences par voie de refroidissement, immédiatement après la condensation de l'excès de vapeur. Je donnerai plus loin l'explication de ces faits.

L'ensemble de ces expériences démontre que la force élastique de la vapeur d'éther dans l'air est constamment plus faible que dans le vide. La différence absolue est plus grande

que pour l'eau, et elle augmente avec la force élastique elle-même.

Les expériences que j'ai faites sur le sulfure de carbone et sur la benzine conduisent au même résultat. Les différences entre les forces élastiques qu'une même vapeur présente dans l'air et dans le vide diminuent avec la volatilité du liquide. On peut en juger par les tableaux suivants qui se rapportent à des liquides moins volatils que l'éther :

Tension de la vapeur de sulfure de carbone dans l'air.

TEMPÉRATURES.	FORCES ÉLASTIQUES de la vapeur DANS LE GAZ.	FORCES ÉLASTIQUES de la vapeur DANS LE VIDE.	DIFFÉRENCES.
13°,45	227mm,38	229mm,3	2mm,0
22,79	328,66	332,8	4,1
22,81	328,90	333,0	4,1
30,65	441,41	445,7	4,3

Tension de la vapeur de benzine dans l'air.

TEMPÉRATURES.	FORCES ÉLASTIQUES de la vapeur DANS LE GAZ.	FORCES ÉLASTIQUES de la vapeur DANS LE VIDE.	DIFFÉRENCES.
10°,64	mm 46,80	mm 48,2	mm 1,4
10,67	46,98	48,3	1,4
10,68	46,92	48,3	1,4
11,37	47,96	50,3	2,4
11,38	48,67	50,3	1,7
30,16	119,40	»	»
30,11	119,21	»	»
37,08	156,11	»	»
37,06	157,65	»	»
31,40	126,00	»	»
31,40	126,85	»	»
26,91	104,20	»	»
26,92	104,64	»	»

J'ai employé, pour étudier le même sujet, une méthode qui présente plusieurs avantages sur la précédente. Elle permet d'étudier, avec précision, l'influence qu'exerce, sur la force élastique de la vapeur, la pression totale de l'atmosphère gazeuse qui agit sur le liquide volatil, et la quantité du liquide en excès qui mouille les parois de l'espace. Je me suis servi, pour cela, de l'eudiomètre que j'ai appliqué à l'analyse des gaz (*Annales de Chimie et de Physique*, tome XXVI, page 333), dont j'ai donné une description succincte, page 244.

J'ai remplacé le tube mesureur de cet appareil, qui consiste ordinairement en un tube de verre traversé par deux

fils en platine, par un autre tube de verre qui ne portait pas de fils, et sur lequel j'avais tracé des divisions de centimètre en centimètre, devant servir de repères pour fixer les volumes gazeux. On introduisait dans ce tube, avec les précautions qui ont été indiquées dans le Mémoire cité, le gaz dans lequel on voulait opérer la volatilisation; puis, maintenant le bain qui enveloppait l'appareil constamment à la température de 7°,7, très-voisine de celle de l'air ambiant, on déterminait, au cathétomètre, les forces élastiques que présentait ce gaz sec, lorsqu'on affleurait successivement le niveau du mercure dans le tube mesureur aux diverses divisions tracées sur ce tube.

Cela fait, on introduisait dans le tube laboratoire, préalablement rempli de mercure sec, et sous l'influence du vide, une certaine quantité du liquide volatil; puis, après avoir établi la communication entre les deux tubes, laboratoire et mesureur, on faisait passer le gaz du mesureur dans le laboratoire, sous une pression assez faible pour que la totalité du liquide introduit pût se vaporiser dans l'espace gazeux qui lui était offert. Enfin, on faisait repasser le gaz mêlé de vapeur dans le mesureur.

On recommençait alors une nouvelle série de déterminations des forces élastiques du mélange gazeux, en faisant occuper à celui-ci, successivement, les mêmes volumes que le gaz sec avait occupés dans la première série. Il est clair qu'en retranchant des nombres de la seconde série leurs correspondants dans la première, on avait les forces élastiques de la vapeur, à une température constante, mais sous des pressions variables et des volumes différents; par conséquent à des états variables de saturation.

De ces différentes observations on pouvait déduire :

1° Par la première série, si le gaz sec suit la loi de Mariotte : j'ai donné, dans le Mémoire précédent, page 248, les observations que j'ai faites ainsi sur la compressibilité d'un grand nombre de gaz ;

2° En combinant les deux séries, on peut s'assurer jusqu'à quel point le gaz, plus ou moins chargé de vapeur, s'écarte de la loi de Mariotte, quand il est plus ou moins éloigné de l'état de saturation ;

3° On peut déterminer comment varie la force élastique de la vapeur, à partir du moment où le liquide commence à se déposer en rosée sur les parois du tube, et reconnaître, par conséquent, si la force élastique de cette vapeur varie avec la quantité du liquide condensé.

Je donne ici les séries d'expériences que j'ai faites sur la vapeur d'éther dans l'air atmosphérique et dans le gaz hydrogène. J'y joins d'autres expériences par lesquelles j'ai déterminé les forces élastiques de cette même vapeur dans le gaz acide carbonique, bien que je ne pense pas que ces dernières puissent être employées, avec confiance, à la détermination de la tension de la vapeur, à cause de la grande solubilité du gaz acide carbonique dans l'éther, laquelle exerce ici une perturbation notable.

Sur les tensions de la vapeur d'éther dans l'air.

Tension de la vapeur dans le vide à 7°,7 = 260 millimètres.

NUMÉROS de LA DIVISION.	FORCES ÉLASTIQUES de L'AIR SEC.	FORCES ÉLASTIQUES de l'air AVEC LA VAPEUR.	FORCES ÉLASTIQUES de LA VAPEUR D'ÉTHER.
54	611,03	776,93	164,90
52	630,93	801,33	170,40
50	652,13	828,18	176,06
48	075,03	857,08	182,05
46	699,23	887,58	188,35
44	725,58	921,08	195,50
42	753,68	956,68	203,00
40	784,53	995,18	210,65
38	817,83	1036,98	219,15
36	853,73	1082,08	228,35
34	893,13	1131,48	238,35
32	936,68	1182,13	245,45
30	984,58	1232,28	247,70
28	1037,13	1287,58	250,45
26	1097,03	1348,73	251,70
24	1163,83	1416,23	252,40
22	1238,13	»	»
54	»	775,83	»
On introduit une nouvelle quantité d'éther dans le laboratoire, et on la fait dissoudre par l'air.			
54	»	862,63	251,60
52	»	883,63	252,70
	»	905,63	253,50
	»	929,38	254,35
48 Le lendemain.	»	929,28	254,25
46	»	954,23	255,00
44	»	981,08	255,50
42	»	1010,18	256,50
40	»	1041,28	256,75
38	»	1075,18	257,35
36	»	1111,58	257,85
34	»	1151,31	258,18
32	»	1195,68	259,00
30	»	1243,98	259,40
28	»	1297,28	260,15
	»	1357,03	250,00
24	»	1423,93	260,10

L'éther se trouvait en excès dès le commencement de cette seconde série.

87.

Tension de la vapeur d'éther dans le gaz hydrogène.

Les mesures sont toutes faites à la température de 7°,7.

NUMÉROS DE LA DIVISION.	HYDROGÈNE SEUL.	HYDROGÈNE PLUS ÉTHER.	TENSIONS DE LA VAPEUR D'ÉTHER.
48	570,73	813,58	242,85
	ap. 1/4 d'h.		
46	591,63	836,18	244,55
44	613,68	864,13	250,45
42	637,78	»	»
40	663,68	916,48	252,80
38	691,33	»	»
36	721,93	977,08	255,15
34	755,88	»	»
32	787,38	1048,38	261,00
30	832,68	»	»
28	877,88	1135,08	257,20
26	927,68	»	»
24	984,38	1242,98	258,60
22	1048,33	»	»
20	1121,13	1380,88	259,75
18	1154,13	»	»
48	570,73	»	»
On augmente le volume du gaz ; on élève la température à 9°,2, et on laisse l'appareil pendant deux heures ; puis on ramène à 7°,7.			
48	»	816,88	246,15
24	»	1243,68	259,30
24	»	1243,38	259,00 apr. 1/2 h.
20	»	1381,73	260,60

DEUXIÈME SÉRIE.

NUMÉROS DE LA DIVISION.	HYDROGÈNE SEUL.	GAZ AVEC VAPEUR.	FORCE ÉLASTIQUE DE LA VAPEUR.
60	633,63	885,28	251,65
56	672,43	926,33	253,90
52	716,13	971,43	255,30
48	766,28	1022,43	256,15
44	823,88	1081,08	257,20
40	890,48	1149,58	259,10
36	959,63	1228,63	259,10
32	1063,48	1324,08	260,60
28	1178,33	1439,98	261,65

L'éther est resté dans le gaz pendant quinze heures avant que l'on commençât les observations.

Tension de la vapeur d'éther dans le gaz acide carbonique.

Température : 7°,7.

NUMÉROS DE LA DIVISION.	GAZ SEUL.	AVEC L'ÉTHER.	FORCES ÉLASTIQUES DE LA VAPEUR.
59	535,38	674,18	138,80
57	551,38	»	»
56	560,28	704,68	144,40
52	596,38	749,98	153,60
48	637,98	801,40	163,52
44	685,38	860,88	175,50
40	740,38	929,48	189,10
36	805,88	1009,88	204,10
32	883,38	1105,83	222,45
28	977,58	1213,83	236,25
24	1095,68	1333,93	238,25
22	1165,78	1404,08	238,30
20	1245,98	»	»
18	1337,93	»	»
On introduit une nouvelle quantité d'éther.			
59	»	769,78	234,40
56	»	799,33	239,05
52	»	839,33	242,96
48	»	882,33	244,35
44	»	930,36	244,98
40	»	986,18	245,80
36	»	1050,28	244,40
32	»	1126,53	243,15
28	»	1219,21	241,63
24	»	1333,53	237,85
22	»	1401,21	235,43

J'ai noté, dans ces expériences, le moment précis où la vapeur commençait à se déposer en rosée sur les parois du tube. J'ai trouvé, constamment, que la vapeur est encore loin alors de posséder la force élastique de 260 millimètres, qui lui correspond dans le vide. Si l'on continue à comprimer le gaz, le liquide condensé devient plus abondant, et la

tension de la vapeur augmente et s'approche de plus en plus de celle que l'on observe dans le vide. Mais on ne trouve l'égalité que lorsqu'il s'est formé une couche épaisse de liquide à la surface du mercure. De plus, cette égalité ne se constate que si l'on observe immédiatement après la réduction de volume, car la tension diminue ensuite avec le temps; et cette marche décroissante continue pendant plusieurs heures, quoique la température reste rigoureusement constante.

L'explication de ces divers faits me paraît très-simple. Lorsqu'un liquide volatil se trouve dans un espace limité en contact, à la fois, avec un gaz qui remplit cet espace et avec la matière qui forme ses parois, il tend à produire de la vapeur jusqu'à ce que la tension de celle-ci soit égale à celle que la vapeur prend à la même température dans le vide. Mais cette vapeur se trouve au contact de la paroi qui, par son affinité hygroscopique, en condense une portion à sa surface. L'espace se trouve donc au-dessous de la saturation, tant que la paroi n'a pas condensé la quantité de liquide nécessaire pour satisfaire son action attractive sur la vapeur. Cette quantité peut être évaluée en épaisseur de la couche liquide. Dans les parties où cette paroi est verticale, la couche liquide ne peut pas augmenter indéfiniment d'épaisseur, parce que la pesanteur tend à faire couler le liquide vers le point le plus bas. On conçoit donc que si la couche qui reste adhérente à la paroi, sous les influences opposées de l'affinité hygroscopique et de la gravité, n'est pas assez épaisse pour neutraliser l'action attractive de la paroi sur la vapeur, l'espace doit perdre de la vapeur; et, si la vapeur perdue ne lui est pas rendue avec la même rapidité par le liquide en excès,

la vapeur montrera dans l'air une force élastique moindre que celle qu'elle prendrait, à la même température, dans le vide.

On s'explique ainsi comment les plus grandes forces élastiques, correspondant à une même température, s'observent toujours immédiatement après une diminution de volume ou après le refroidissement, parce qu'alors le liquide qui vient de se condenser a saturé la paroi, et que le temps ne lui a pas permis encore de s'écouler par l'effet de la pesanteur. Cet écoulement s'effectue successivement, et, par suite, la force élastique de la vapeur diminue de même. Un effet semblable ne peut pas se produire dans le vide, parce que la vaporisation du liquide y est très-rapide, et rétablit immédiatement la vapeur qui se condense sur les parois.

On explique également ainsi plusieurs faits observés par les physiciens. L'air saturé de vapeur par une pluie abondante descend bientôt au-dessous de la saturation, après la cessation de la pluie, lors même que la température décroît constamment; cela tient à ce que les corps qui y sont plongés lui enlèvent la vapeur par une action hygroscopique. Si l'on puise, par aspiration, l'air dans un espace où il est saturé, et si on le fait passer à travers un tube de verre sec, maintenu à la même température que l'air, les parois du tube se recouvrent de gouttelettes abondantes, etc.

En résumé, je crois pouvoir conclure, de l'ensemble de mes observations, que la loi de Dalton sur les mélanges des gaz et des vapeurs peut être regardée comme une *loi théorique*, laquelle se vérifierait probablement avec toute rigueur, si l'on pouvait enfermer le gaz dans un vase dont les parois fussent formées par le liquide volatil lui-même, sous une certaine épaisseur. Mais cette loi ne se réalise que très-im-

parfaitement dans nos appareils; l'affinité hygroscopique de leurs parois ramène la vapeur à une tension variable, et toujours inférieure à celle qui correspond à la saturation.

Calcul du poids de la vapeur d'une substance qui existe dans un volume connu d'air, lorsque l'on connaît la température de l'air, et le changement que sa force élastique a subi par l'introduction de la vapeur.

Un volume V d'air, à une température constante et uniforme t, et exerçant une force élastique H, reçoit une certaine quantité de vapeur fournie par une substance volatile; la température reste la même, le volume de l'atmosphère gazeuse ne change pas, et la force élastique du mélange gazeux devient H'. On demande le poids de la vapeur qui se trouve dans l'atmosphère gazeuse.

Le poids de cette vapeur se calcule ordinairement de la manière suivante :

On admet que la force élastique de la vapeur est $H'-H$, et si f est la force élastique que l'on a trouvée pour cette vapeur à saturation *dans le vide*, on dit que la fraction de saturation de l'atmosphère est $\frac{H'-H}{f}$. De plus, on suppose que la densité d'une même vapeur varie, pour une température constante, proportionnellement à la pression qu'elle supporte, et que, sous pression constante, elle varie avec la température suivant la même loi que les gaz permanents. En d'autres termes, on admet que lorsqu'on a déterminé,

expérimentalement, la densité D d'une vapeur *dans le vide*, et à une température T très-supérieure à celle pour laquelle elle serait à saturation sous la pression H qu'elle supporte, la densité de cette vapeur à une température t et sous une pression h sera $D \frac{h}{H} \frac{1+\alpha t}{1+\alpha T}$, quels que soient h et t, qu'ils approchent ou qu'ils éloignent la vapeur de son état de saturation. On admet, en outre, que α qui représente le coefficient de dilatation de la vapeur est le même sous toutes les pressions et à toutes les températures, et qu'il est égal à celui que l'on a trouvé pour l'air atmosphérique sec, sous la pression ordinaire de l'atmosphère.

Les lois sur lesquelles ce calcul se fonde sont jusqu'ici purement hypothétiques; elles ne sont basées sur aucune expérience précise. J'ai démontré qu'aucune d'elles ne se vérifie rigoureusement, même pour les gaz que nous regardons comme les plus parfaits, c'est-à-dire pour les gaz les plus légers et ceux qui sont le plus éloignés de leur liquéfaction. On peut donc craindre de rencontrer des anomalies bien plus considérables pour les vapeurs, surtout quand on les examine, comme cela arrive presque toujours, à des températures peu éloignées de leur liquéfaction, et dans un état très-voisin de la saturation.

Il ne suffit donc pas de connaître les forces élastiques qu'une vapeur présente aux diverses températures dans le vide, ni même celles qu'elle montre à saturation dans un gaz, ou enfin celles qu'elle produit dans le gaz non saturé, pour calculer le poids de la vapeur qui existe dans un volume connu de ce gaz; il est nécessaire, en outre, de connaître la densité qui convient à la vapeur dans les conditions où elle se trouve.

La connaissance de la densité réelle de la vapeur d'eau dans des conditions très-variées de température et de pression est de la plus haute importance pour un grand nombre de questions de physique et de mécanique. Dans les hautes températures, à l'état de saturation et de non-saturation, on a besoin de l'avoir pour le calcul théorique des machines à vapeur. L'étude des phénomènes météorologiques, et les expériences de nos laboratoires, exigent que l'on connaisse cette densité telle qu'elle se présente dans l'air ou dans les gaz entre les limites de nos températures atmosphériques. Ce n'est qu'à ce dernier point de vue que j'ai fait jusqu'ici des expériences sur ce sujet, et j'en ai publié les résultats dans mon Mémoire sur l'hygrométrie (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XV, page 146). Je vais les résumer brièvement, et j'y ajouterai des expériences nouvelles que j'ai faites pour déterminer les densités que les vapeurs de l'alcool et de l'éther possèdent quand elles sont à saturation dans l'air pour des températures comprises entre 0° et 22°.

En appliquant au gaz aqueux la loi de Gay-Lussac sur la composition des gaz, on obtient immédiatement la densité *théorique* de la vapeur d'eau. Ainsi,

2 volumes d'hydrogène pèsent.	0,1382
1 volume d'oxygène pèse.	1,1056
2 volumes de vapeur d'eau pèsent. .	1,2437

La densité théorique de la vapeur d'eau est donc 0,6219. Mais il faut savoir si les densités *réelles* de la vapeur, dans les circonstances diverses où elle se trouve, peuvent se déduire de cette densité théorique par un calcul fondé sur les

lois que j'ai énoncées plus haut, et quelle est l'erreur à laquelle on s'expose en suivant cette voie.

J'ai déterminé d'abord, expérimentalement, la densité de la vapeur d'eau dans le vide, à la température de 100°, mais loin de l'état de saturation, et sous des pressions variables, afin de reconnaître si, dans ce cas, la vapeur suit la loi de Mariotte. Voici les résultats que j'ai obtenus :

FORCES ÉLASTIQUES DE LA VAPEUR.	DENSITÉ PAR RAPPORT A L'AIR pris dans les mêmes conditions de température ET DE PRESSION.
378,72 mm	0,62311
357,51	0,62377
345,28	0,62229
161,32	0,62292

Ces nombres s'éloignent très-peu de la densité théorique 0,6219; ils sont seulement un peu plus forts. Si l'on applique la même méthode expérimentale à la recherche de la densité de la vapeur d'eau sous des pressions qui approchent de 760^{mm}, on trouve des valeurs plus fortes. Cela peut tenir à ce que la vapeur approchant de la saturation s'écarte beaucoup de la loi de Mariotte, mais on peut expliquer également cette anomalie en l'attribuant à une affinité hygroscopique des parois de verre qui maintiennent de l'eau liquide condensée à leur surface.

Expériences sur l'eau.

Le procédé qui a été suivi pour les expériences précédentes ne permettait pas de déterminer les densités de la

vapeur d'eau à basses températures, sous de faibles pressions, et dans un état voisin de celui de la saturation. On a eu recours à une méthode un peu différente, s'appliquant également à la vapeur dans le vide, et décrite page 147 du même Mémoire. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

NUMÉROS des EXPÉRIENCES.	TEMPÉRATURE de LA VAPEUR.	FORCE ÉLAST. de CETTE VAPEUR.	FORCE ÉLAST. de la vapeur d'eau saturée DANS LE VIDE.	FRACTION de SATURATION.	DENSITÉ de LA VAPEUR.
1	15°,06	12mm,81	12,75	1,000	»
2	23,74	21,97	21,85	1,000	»
3	25,91	25,05	24,91	1,000	»
4	30,82	32,14	32,14	1,000	0,64693
5	31,23	32,66	33,86	0,964	0,63849
6	31,54	33,24	34,46	0,964	0,62786
7	32,37	34,49	38,47	0,870	0,62499
8	37,05	34,19	46,82	0,733	0,62140
9	41,51	34,65	59,51	0,582	0,62195
10	41,88	34,61	60,68	0,570	0,62333
11	45,78	35,22	74,33	0,474	0,62003
12	48,38	35,48	84,84	0,418	0,62046
13	65,41	36,23	119,84	0,302	0,62078

Dans les expériences 1, 2 et 3 l'eau liquide était en excès, de sorte que la force élastique que l'on a trouvée pour la vapeur est sensiblement égale à celle qui correspond à la saturation; on n'a donc pu déterminer la densité de la vapeur. Il n'en est pas de même des expériences suivantes où la vapeur produit une force élastique moindre que celle qui convient à l'état de saturation. Les expériences de 8 à 13 donnent pour la densité de la vapeur des nombres qui diffèrent

très-peu de la densité théorique; mais les expériences 4, 5, 6 et 7, qui ont été faites à des températures très-voisines de celles de la saturation, donnent des densités plus fortes, et la différence est d'autant plus grande que l'on approche davantage de la saturation.

Je conclus de là que la densité de la vapeur d'eau, *dans le vide et sous de faibles pressions,* peut être calculée d'après la loi de Mariotte et sur la densité théorique, pourvu que la fraction de saturation ne dépasse pas 0,8; mais que cette densité s'accroît notablement vers l'état de saturation. Cette dernière circonstance peut tenir à deux causes: ou bien la vapeur d'eau éprouve, réellement, une condensation anormale en approchant de l'état de saturation, ou bien une partie de l'eau reste condensée sur les parois vitreuses, et ne prend l'état aériforme que lorsque la vapeur intérieure est éloignée de la saturation.

Reste maintenant à savoir quelle est la densité de la vapeur d'eau quand elle est disséminée dans un gaz. Dans mes études sur l'hygrométrie j'ai seulement cherché à connaître la densité de la vapeur d'eau à saturation dans l'air, en pesant la quantité d'humidité qu'un volume connu d'air saturé renferme aux différentes températures. Les expériences qui ont été faites entre 0° et 27° sont réunies dans un tableau (*Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome XV, page 158); on y reconnaît que les poids de la vapeur calculés d'après les forces élastiques à saturation dans le vide, et d'après la densité de cette vapeur déduite de la densité théorique et de la loi de Mariotte, sont constamment un peu plus forts que ceux qui sont fournis par la pesée directe. La différence est sensiblement la même fraction du poids total; elle est très-petite,

car elle atteint rarement $\frac{1}{50}$. On peut l'expliquer sans être forcé d'admettre que la densité de la vapeur d'eau à saturation dans l'air, entre les limites des températures atmosphériques, diffère de celle que l'on déduit de la densité théorique ; il suffit de remarquer que les forces élastiques d'après lesquelles nous avons calculé le poids de la vapeur sont celles qui appartiennent à la vapeur dans le vide et qui sont un peu plus grandes que celles que nous avons trouvées pour la vapeur dans l'air.

J'ai appliqué le même procédé à des températures plus élevées que les températures ambiantes, mais alors survient une cause d'erreur que l'on avait évitée pour les températures plus basses : il est difficile de maintenir la température stationnaire au milieu du courant d'air, et comme les forces élastiques varient rapidement avec la température, la moindre erreur dans l'appréciation de la température en amène une plus notable dans le poids de vapeur calculé.

TEMPÉRATURE DE L'ESPACE SATURÉ.	POIDS DE LA VAPEUR		DIFFÉRENCE.
	OBSERVÉ.	CALCULÉ.	
22°,99	1gr,276	1gr,273	+ 0gr,003
26,84	1,614	1,611	+ 0,003
28,78	1,837	1,811	+ 0,026
33,98	2,481	2,468	+ 0,013
33,56	2,423	2,410	+ 0,013
42,24	4,045	4,001	+ 0,044
45,05	4,696	4,679	+ 0,017

Les poids de vapeur trouvés par l'expérience sont ici un peu plus forts que ceux que l'on déduit du calcul ; cela tient

à l'entraînement de petites gouttelettes liquides par le courant gazeux. Les différences sont d'ailleurs très-petites, car elles atteignent rarement $\frac{1}{100}$ de la quantité totale.

En résumé, on peut conclure de ces expériences qu'en partant de la table des forces élastiques de la vapeur d'eau dans le vide (t. XXI, page 627), et en admettant que la densité de cette vapeur est constamment égale à 0,622, celle de l'air dans les mêmes circonstances étant 1, on peut obtenir, par le calcul, le poids de la vapeur d'eau qui sature un volume connu d'air, avec une approximation de $\frac{1}{100}$.

J'ai cru nécessaire de faire des recherches analogues sur quelques autres liquides volatils, afin de reconnaître si les densités de leurs vapeurs à saturation présentaient des anomalies plus grandes que celles qui ont été constatées sur la vapeur d'eau. Mes expériences se sont bornées jusqu'ici à l'alcool et à l'éther. Les fig. 13 et 14 de la planche IV montrent la disposition de l'appareil que j'ai employé.

Une caisse rectangulaire AB, très-plate et hermétiquement fermée, est divisée en une série de compartiments, que l'air traverse successivement. Ces compartiments sont formés par des lames de métal, soudées à la paroi supérieure, et qui ne descendent qu'à 4 ou 5 millimètres du fond. Chaque lame est soudée à une seule des deux parois latérales, comme le montre la figure 14, de sorte que l'ensemble forme un long serpenteau. La caisse AB est maintenue dans une seconde caisse plus haute EFGH, que l'on remplit de glace fondante quand on veut faire des expériences à 0°, où dans laquelle on place de l'eau que l'on maintient à une température stationnaire lorsqu'on opère à des températures plus élevées. Deux tubulures *ab* et *cde*, montées sur la caisse AB, servent,

la première à l'entrée de l'air sec, la seconde à la sortie de l'air saturé de vapeur. Le tube de sortie *cde* communique avec deux appareils V remplis de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré, qui doivent absorber la vapeur prise par l'air qui a traversé la caisse AB. Le système absorbant communique avec un aspirateur R, renfermé dans une cuve, afin qu'on puisse le maintenir constamment enveloppé de glace fondante. L'air qui est aspiré dans la caisse AB doit être complétement privé de vapeur d'eau. A cet effet, on lui fait traverser deux appareils remplis de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré ; le premier est un ballon M, disposé pour qu'on puisse le retourner, de temps en temps, afin de mouiller la pierre ponce par l'acide sulfurique qui tend à s'accumuler au bas ; le second T, est un simple tube en U.

La caisse AB étant placée bien horizontalement, on y verse le liquide dont on veut étudier la vaporisation jusqu'à ce qu'il s'élève à moitié de la caisse ; on ajuste au tube *ed* l'appareil absorbeur V qui a été pesé exactement en prenant pour tare un appareil semblable, afin d'éviter l'erreur qui pourrait être occasionnée par les variations de densité de l'air au moment des pesées; enfin on établit la communication avec l'aspirateur R, rempli d'eau et enveloppé de glace. On fait couler lentement l'eau de l'aspirateur en ouvrant convenablement le robinet *r*. L'air extérieur entre par la tubulure *ab*, après s'être desséché en traversant le tube T; il traverse lentement la suite des compartiments de la caisse AB, où il se trouve à la surface du liquide volatil sur un parcours de plus de 10 mètres. Le gaz saturé traverse les appareils absorbants V auxquels il aban-

donne complétement la vapeur qu'il avait prise, et se rend dans l'aspirateur R. L'expérience est terminée quand l'aspirateur s'est complétement vidé.

Soient V_0 la capacité de l'aspirateur $= 5^{\text{litres}},7108$ à $0°$,

f_0 la tension à $0°$ de la vapeur d'eau dans l'aspirateur,

H la hauteur du baromètre à la fin de l'expérience,

φ la force élastique de la vapeur du liquide sur lequel on opère, à la température t maintenue constante dans la cuve EFGH,

ω le poids du litre d'air sec à $0°$ et sous la pression $0^{\text{m}},760$,

δ la densité théorique de la vapeur du liquide soumis à l'expérience,

p le poids de la vapeur à saturation dans l'air, calculé d'après la densité théorique et les lois énumérées plus haut;

on doit avoir

$$p = V_0 \frac{H - f_0}{H - \varphi} \omega\delta \frac{\varphi}{760}.$$

On comparera la valeur de p, ainsi obtenue, avec l'augmentation de poids que les appareils absorbants auront subie.

J'ai d'abord fait quelques expériences sur l'eau, afin de constater si le nouvel appareil donnait des résultats concordants avec ceux qui ont été obtenus avec les anciens. La capacité de l'aspirateur était de $57^{\text{litres}},480$.

TEMPÉRATURE.	H_0	POIDS DE LA VAPEUR		DIFFÉRENCE.
		TROUVÉ.	CALCULÉ.	
11°,87	745,86	0,608	0,607	+ 0,001
11,87	766,58	0,607	0,611	— 0,004
18,72	754,21	0,916	0,925	— 0,009
18,72	747,72	0,913	0,915	— 0,009
24,12	745,40	1,284	1,283	+ 0,001
24,12	748,02	1,288	1,288	0,000
29,52	752,27	1,764	1,764	0,000
29,52	751,06	1,775	1,780	— 0,005

Ces résultats s'accordent parfaitement avec ceux que j'ai donnés plus haut, et ils conduisent à la même conclusion.

Expériences sur l'alcool.

Les tableaux suivants renferment les expériences que j'ai faites sur l'alcool absolu. La densité théorique de la vapeur d'alcool s'établit de la manière suivante :

1	volume	vapeur de carbone....	0,8290
3	—	hydrogène...........	0,2073
½	—	oxygène.............	0,5527
1	—	vapeur d'alcool.......	1,5890

La capacité de l'aspirateur à 0° est de 5^{lit},7108. L'air saturé de vapeur abandonnait l'alcool à de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique, et contenue dans deux tubes en U.

PREMIÈRE SÉRIE A 0°.

DURÉE DE L'ÉCOULEMENT.	BAROMÈTRE.	TEMPÉRATURE.	POIDS DE LA VAPEUR PRISE PAR L'AIR.
h m 1.30	763,35	0°	gr. 0,175
0,45	755,64	0	0,173
0,32	755,87	0	0,175

La force élastique de la vapeur d'alcool saturée à 0° a été trouvée de $12^{mm},73$ dans le vide; si l'on admet qu'elle est la même dans l'air, et que la densité de la vapeur d'alcool saturée dans l'air est égale à la densité théorique que nous avons trouvée ci-dessus, on peut calculer le poids de la vapeur qui doit exister dans l'air, à l'aide de la formule que nous avons indiquée plus haut. On trouve ainsi que ce poids est 0,1987; l'expérience a donné 0,174. Le calcul donne donc un résultat trop fort de

DEUXIÈME SÉRIE A 10°.

DURÉE DE L'ÉCOULEMENT.	BAROMÈTRE.	TEMPÉRATURE.	POIDS DE LA VAPEUR PRISE PAR L'AIR.
h m 1.00	761,83	° 10,17	gr. 0,335
1,20	765,47	10,24	0,347
0,45	753,70	10,24	0,344
0,40	753,73	10,24	0,347
0,30	753,56	10,24	0,349

La vapeur d'alcool saturée dans le vide possède une tension de 24^{mm},60 à 10°,24. Nous admettrons qu'elle est la même dans l'air que dans le vide, et, partant de la densité théorique de la vapeur, nous trouvons par le calcul que le poids d'alcool vaporisé doit être de 0,3911. L'expérience a donné 0,347 ; le calcul donne un poids trop fort de $\frac{1}{8}$.

TROISIÈME SÉRIE A 20°.

DURÉE DE L'ÉCOULEMENT.	BAROMÈTRE.	TEMPÉRATURE.	POIDS DE LA VAPEUR PRISE PAR L'AIR.
$0^h,20^m$	746,95	20°,03	$0^{gr},647$
0,50	746,50	20,03	0,636
0,30	744,12	20,03	0,643
0,40	74[illegible],37	20,03	0,649
0,45	761,90	20,03	0,646

La tension de la vapeur d'alcool saturée dans le vide est 44^{mm},30 à 20°. Si l'on calcule d'après cette tension, et en admettant la densité théorique de la vapeur, on trouve que le poids de la vapeur prise par l'air doit être $0^{gr},728$ qui est plus fort que le poids moyen trouvé $0^{gr},644$ de 0,122 de ce dernier.

QUATRIÈME SÉRIE A 21,°4.

DURÉE DE L'ÉCOULEMENT.	BAROMÈTRE.	TEMPÉRATURE.	POIDS DE LA VAPEUR PRISE PAR L'AIR.
h m 1.10	759,29	21°,42	0gr,671
1,05	757,46	21,42	0,674
0,35	759,81	21,42	0,678
0,40	760,25	21,42	0,678

En calculant d'après la densité théorique et la force élastique $48^{mm},10$ que la vapeur d'alcool saturée présente dans le vide à $21^{\circ},42$, on trouve pour le poids de vapeur $0^{gr},7881$, qui dépasse le poids moyen 0,6752 donné par les pesées de 0,127 de ce dernier.

Ces expériences démontrent que l'air qui passe lentement à la surface de l'alcool absolu ne prend jamais la quantité de vapeur qui se rapporterait à son état de saturation, en admettant : 1° que la force élastique de la vapeur d'alcool est la même, à température égale, dans l'air que dans le vide; 2° que la densité de cette vapeur dans l'air est toujours égale à sa densité théorique déduite de la loi de la combinaison des éléments gazeux. On pourrait expliquer cette différence en admettant que, dans les conditions de l'expérience, l'air ne se sature pas de vapeur d'alcool, et que par suite la force élastique que j'ai supposée, dans le calcul, pour la vapeur d'alcool est plus grande que la tension réelle; mais je répondrai que la couche d'air qui circule à la surface de l'alcool a très-peu d'épaisseur, qu'elle reste longtemps en pré-

sence de l'alcool, enfin que l'on n'obtient pas un poids plus considérable d'alcool vaporisé lorsque le même volume de gaz sec traverse l'appareil en 80 minutes ou en 30 minutes, en 45 minutes ou en 20 minutes. Je puis, d'ailleurs, en donner une raison plus concluante : dans quelques-unes des expériences, j'ai fait passer l'air préalablement dans un flacon contenant de l'alcool et chauffé à 10° au-dessus de la température de la cuve EFGH, de sorte que l'air abandonnait de la vapeur d'alcool dans la boîte à compartiments AB, au lieu de lui en prendre. Mais je n'ai pas obtenu plus d'alcool entraîné que dans le cas ordinaire. On est donc obligé d'admettre, ou bien que la tension de la vapeur de l'alcool dans l'air est notablement moindre que celle qui a été trouvée dans le vide, ainsi que nous l'avons trouvé plus haut sur d'autres liquides volatils; ou que la vapeur d'alcool dans l'air, et sous faible tension, a une densité moindre que la densité théorique que nous avons calculée plus haut.

Expériences sur l'éther.

Les expériences sur l'éther ont été faites de la même manière que celles que nous avons décrites pour l'alcool; l'absorption de la vapeur d'éther s'opérait dans deux tubes en U chargés de pierre-ponce sulfurique; elle était complète, car le second tube ne changeait pas de poids. La capacité de l'aspirateur à 0° est de $5^{\text{litres}},7108$.

PREMIÈRE SÉRIE.

Dans la glace fondante.

DURÉE DE L'ÉCOULEMENT.	BAROMÈTRE.	TEMPÉRATURE.	POIDS DE LA VAPEUR PRISE PAR L'AIR.
1,00	759,18	0°	6gr,049
1,05	767,43	0	5,898
1,25	749,17	0	6,056
1,15	759,25	0	6,029
1,00	768,11	0	6,016
1,00	773,87	0	5,970
Moyenne...	762,73	Moyenne...	6,003

La densité théorique de la vapeur d'éther se déduit du calcul suivant :

2	volumes	vapeur de carbone...	0,5580
5	—	hydrogène...........	0,3455
½	—	oxygène.............	0,5527
1	—	vapeur d'éther.......	2,5562

La force élastique de la vapeur d'éther saturée à 0° a été trouvée, dans le vide, de 182mm,3; nous supposerons, pour le moment, qu'elle est la même à l'état de saturation dans l'air; de plus, nous admettrons que la densité de cette vapeur est égale à la densité théorique que nous venons de trouver. En partant de ces éléments et les appliquant à la formule de la page 705, on trouve que le poids de la vapeur d'éther entraînée doit être de 5gr,9146, ce qui diffère très-peu de ce que nous avons obtenu par les pesées directes.

DEUXIÈME SÉRIE.

A la température de 10 degrés.

DURÉE DE L'ÉCOULEMENT.	BAROMÈTRE.	TEMPÉRATURE.	POIDS DE LA VAPEUR PRISE PAR L'AIR.
h m		°	gr
1,00	762,32	10,01	11,300
1,05	762,26	10,01	11,336
0,50	761,94	10,01	11,348
Moyenne...	762,17	Moyenne...	11,328

La force élastique de la vapeur d'éther dans le vide est de $286^{mm},7$ à $10^{o},01$; le poids de la vapeur entraînée, que l'on déduit de cette force élastique et de la densité théorique, est $11^{gr},391$, qui diffère peu des poids qui ont été donnés par les pesées directes. Ainsi la vapeur d'éther se comporte, dans ce cas, comme la vapeur d'eau; le calcul basé sur les principes que j'ai énoncés fournit des résultats qui diffèrent à peine de ceux que donne la pesée directe. Nous avons reconnu que la tension de la vapeur d'éther dans l'air est, constamment, un peu plus faible que celle qu'elle manifeste dans le vide à la même température; il faut en conclure que la densité de cette vapeur saturée dans l'air doit être un peu plus grande que la densité théorique.

J'avais fait, par la même méthode, des expériences sur quelques autres vapeurs, notamment sur les vapeurs de la benzine, du sulfure de carbone, mais le registre où les résultats de ces expériences étaient inscrits a été perdu. Pour déterminer exactement le poids de la benzine que l'air entraî-

nait en vapeur, l'aspirateur faisait passer cet air à travers un tube rempli d'oxyde de cuivre et chauffé au rouge ; l'eau et l'acide carbonique provenant de la combustion de la benzine étaient recueillis dans des appareils semblables à ceux qu'on emploie pour l'analyse organique, et de leurs poids on déduisait celui de la benzine.

Les résultats de mes expériences sur l'eau, sur l'alcool et l'éther suffisent pour montrer que l'on s'exposerait à des erreurs, qui seraient considérables pour certaines substances, si l'on se bornait à déterminer, par le calcul, le poids de vapeur saturée qui existe dans un volume connu d'air, d'après la force élastique que cette vapeur présente dans le vide, et d'après sa densité théorique.

QUATRIÈME PARTIE.

Forces élastiques des vapeurs qui sont émises par les liquides volatils, mélangés par dissolution réciproque, ou superposés.

Il est généralement admis, dans les traités de Physique, qu'un mélange de plusieurs substances volatiles, qui ne se combinent pas chimiquement, émet des vapeurs complexes, dont la force élastique totale est égale, pour l'état de saturation, à la somme des tensions que chacun des liquides produirait, isolément, à la même température. Cette proposition n'est d'ailleurs qu'un cas particulier de la loi générale, connue sous le nom de *loi de Dalton*, et qui s'appliquerait à tout mélange de fluides élastiques, gaz permanents ou vapeurs. On annonce que cette loi a été établie par Dalton à la suite d'expériences directes, et M. Biot, dans son *Traité de Physique*, t. I, p. 308, décrit le procédé qui aurait été employé à cet effet. Ce procédé est très-imparfait, et il est difficile de concevoir comment Dalton a pu en obtenir des résultats exacts, surtout pour une question qui exige des mesures très-précises, comme celle qui nous occupe en ce moment.

90.

On dit également que Gay-Lussac a vérifié la loi de Dalton sur les forces élastiques des vapeurs mélangées; mais je n'ai trouvé, nulle part, de traces des expériences de ce célèbre physicien. M. Biot, dans son *Traité de Physique*, t. I, p. 297, cite des expériences que Gay-Lussac a faites pour déterminer la densité que possède la vapeur complexe, fournie par des mélanges à proportions variables d'alcool et d'eau, qui se vaporisent complétement dans le même espace. Gay-Lussac trouva que le poids de la vapeur complexe est exactement le même que si les vapeurs des liquides étaient isolées, et il en conclut que les deux substances, primitivement dissoutes, se sont séparées moléculairement en prenant l'état de vapeur, et qu'elles se comportent alors comme si chacune d'elles était isolée, sans s'influencer mutuellement. Mais il faut remarquer que, dans les expériences de Gay-Lussac, les vapeurs n'étaient pas à l'état de saturation, car elles se trouvaient à la température de 100 degrés et sous une pression plus faible que la pression atmosphérique; de plus, elles n'étaient pas en présence d'un excès du liquide qui avait servi à les produire. Les expériences de Gay-Lussac, qui nous ont été transmises par M. Biot, n'ont donc aucunement trait à la question qui nous occupe.

M. Magnus a publié (*Annales de Poggendorff*, t. XXXVIII, page 488) des recherches sur ce sujet. Il conclut de ses expériences :

Que la force élastique de la vapeur fournie par deux liquides mélangés, mais non susceptibles de se dissoudre, est égale à la somme des forces élastiques des vapeurs que chacun de ces liquides donnerait, isolément, à la même température;

Mais que si les deux liquides se dissolvent de manière à constituer un liquide homogène, la force élastique de la vapeur est plus petite que celle de la vapeur qui serait émise, à la même température, par le liquide le plus volatil.

Je ne connaissais pas le Mémoire de M. Magnus à l'époque où j'ai exécuté les expériences décrites dans ce chapitre.

EXPÉRIENCES PAR LA MÉTHODE STATIQUE.

Mes expériences n'ont été faites que sur des mélanges de deux liquides, et de plus dans le vide. Le cas de trois ou d'un plus grand nombre de liquides mélangés, ou la présence d'un gaz permanent, auraient trop compliqué la question. Je n'ai opéré, naturellement, que sur des liquides qui ne se combinent pas chimiquement par leur simple mélange. Mais il faut commencer par bien définir ce que l'on doit entendre par substances qui réagissent ou qui ne réagissent pas, chimiquement, l'une sur l'autre. On doit entendre par substances qui réagissent chimiquement celles qui, par leur mélange, donnent naissance à une nouvelle substance, douée de propriétés distinctes de celles des deux substances primitives, et composée suivant les règles des proportions définies. Lorsque les corps se dissolvent mutuellement, ils ne donnent pas naissance à des composés nouveaux; néanmoins, dans le phénomène de la dissolution, il survient des actions moléculaires spéciales, qui modifient notablement certaines propriétés physiques individuelles.

Je diviserai en trois classes les mélanges binaires de substances volatiles sur lesquels j'ai opéré.

Première classe. — Mélanges binaires de substances volatiles qui ne se dissolvent pas mutuellement.

Deuxième classe. — Mélanges binaires de substances volatiles qui se dissolvent suivant des proportions plus ou moins considérables, mais qu'on emploie en quantités telles, qu'après la saturation réciproque il reste deux liquides séparés.

Troisième classe. — Mélanges binaires de substances volatiles qui se dissolvent mutuellement en toutes proportions, et se réduisent ainsi toujours à un liquide unique.

J'ai employé dans ces expériences les mêmes appareils qui m'ont servi à la détermination de la force élastique des vapeurs fournies par les substances isolées; les résultats sont ainsi parfaitement comparables.

Lorsque les substances n'exerçaient pas d'action dissolvante l'une sur l'autre, ou lorsqu'elles n'en exerçaient qu'une très-faible, on remplissait une même ampoule de volumes à peu près égaux des deux liquides, et on fermait cette ampoule hermétiquement à la lampe. Pour priver les liquides d'air, on les avait placés, séparément, pendant quelques instants, sous le récipient de la machine pneumatique, pour en chasser l'air par une ébullition sous basse pression. L'ampoule était introduite dans le ballon de l'appareil, et l'opération était conduite ensuite, exactement, comme dans le cas où l'on déterminait la force élastique de vapeur d'une substance simple.

Dans d'autres cas, on introduisait dans le ballon une quantité beaucoup plus considérable des deux liquides, et

l'on chassait complétement l'air de l'appareil, en faisant bouillir les liquides sous faible pression, à l'aide de la machine pneumatique; mais, dans ce cas, il faut déterminer, par l'analyse, la composition du liquide qui est resté dans le ballon. Au reste, ces deux procédés ont donné les mêmes résultats, de sorte qu'on peut les employer indifféremment. On a eu soin aussi, avant de faire une observation, de maintenir préalablement pendant un quart d'heure, et souvent plus longtemps, le bain à une température stationnaire. On était certain ainsi que l'état d'équilibre était obtenu.

Première classe. — **Mélanges de deux substances volatiles qui n'exercent pas d'action dissolvante sensible l'une sur l'autre.**

Le nombre des mélanges binaires de cette classe, sur lesquels on peut expérimenter avec sûreté, est beaucoup plus restreint qu'on pourrait le croire au premier abord. Une condition essentielle pour ce genre d'expériences est que les substances employées soient d'une pureté parfaite; de plus elles doivent être, toutes deux, suffisamment volatiles pour que leurs tensions individuelles et celles de leur mélange puissent être déterminées avec la précision nécessaire. Enfin, il est probable qu'il n'existe pas, dans la réalité, deux substances volatiles qui soient absolument exemptes de ces actions moléculaires réciproques qui produisent le phénomène de la dissolution. Tout le monde sait que l'eau qui a séjourné pendant longtemps au contact des huiles essentielles, réputées insolubles dans l'eau, acquiert une odeur très-prononcée de ces substances, sans qu'il soit possible de

reconnaître l'interposition mécanique de la moindre partie de l'essence.

Les seuls mélanges de cette classe sur lesquels j'ai opéré sont :

Le mélange d'eau et de sulfure de carbone,
» d'eau et de chlorure de carbone $C^2 Cl^5$,
» d'eau et de benzine.

Je donne, dans les tableaux suivants, les résultats que j'ai obtenus. En regard de chaque température à laquelle une observation a été faite, on trouve :

La force élastique de la vapeur donnée par le mélange;

Les forces élastiques des vapeurs de chacune des substances isolées, prises sur les courbes dont j'ai donné précédemment les éléments;

Enfin, la somme des deux forces élastiques individuelles.

Mélange de sulfure de carbone et d'eau.

TEMPÉRATURES.	FORCES ÉLAST. de la vapeur du mélange.	FORCES ÉLAST. de la vapeur d'eau.	FORCES ÉLAST. de la vapeur de sulfure de carbone.	SOMME des forces élastiques.	DIFFÉRENCES.
8°,85	196,81	8,48	189,2	197,7	0mm,9
12,07	225,93	10,51	216,7	227,2	1,3
18,85	299,52	16,20	285,2	301,4	1,9
26,87	412,28	26,32	388,7	415,0	2,7
14,10	247,43	11,99	236,0	248,0	0,6
22,43	347,17	20,17	328,5	348,7	1,5
38,35	634,60	50,26	584,9	636,2	0,6
33,80	498,74	34,96	464,8	499,8	1,1

Mélange de chlorure de carbone $C^2 Cl^8$ (*) *et d'eau.*

TEMPÉRATURES.	FORCES ÉLAST. de la vapeur du mélange.	FORCES ÉLAST. de la vapeur d'eau.	FORCES ÉLAST. de la vap. de chlorure de carbone.	SOMME des forces élastiques.	DIFFÉRENCES.
7°,79	63,49	7,90	52,5	60,4	3,1 mm
11,39	75,37	10,05	62,5	72,5	2,8
16,75	97,25	14,19	80,4	94,6	2,6
20,49	115,69	17,92	95,2	113,1	2,6
25,66	146,58	21,49	119,7	144,2	2,4
29,12	170,77	30,00	138,6	168,6	2,3
34,42	214,67	40,50	172,2	212,7	2,0
38,59	256,42	50,92	203,7	254,6	1,8
44,59	328,38	69,91	256,6	326,5	1,9

Mélange d'eau et de benzine.

TEMPÉRATURES.	FORCES ÉLAST. de la vapeur du mélange.	FORCES ÉLAST. de la vapeur d'eau.	FORCES ÉLAST. de la vapeur de benzine.	SOMME des forces élastiques.	DIFFÉRENCES.
10°,10	54,92	9,23	47,0	56,2	1,3
12,38	61,93	10,72	52,4	63,1	1,2
15,26	72,34	12,91	60,5	73,4	1,1
18,01	83,00	15,36	69,2	81,6	1,6
19,88	91,49	17,26	75,7	93,0	1,5
22,53	104,28	20,30	86,0	106,3	2,0
10,53	56 03	9,49	48,2	57,7	1,7

On voit par ces tableaux que les forces élastiques obser-

(*) Les forces élastiques du chlorure de carbone ont été prises sur la courbe graphique construite uniquement sur les points de la série 1, parce que la substance était précisément celle qui avait servi aux expériences de la série 1. Une remarque semblable s'applique à quelques autres substances employées dans les expériences qui suivent.

vées sur les mélanges approchent beaucoup d'être égales à la somme des forces élastiques données par les substances isolées. Pour le mélange d'eau et de sulfure de carbone, ou d'eau et de benzine, la tension du mélange est constamment un peu plus faible que la somme des tensions. Le contraire se présente pour le mélange de l'eau et du chlorure de carbone; mais la différence est d'autant plus petite que la pression est plus grande. Toutefois il est possible que cette anomalie provienne de ce que, malgré tous les soins qu'on ait pris, le chlorure de carbone n'était pas absolument pur; or, une très-petite quantité d'une substance étrangère, inappréciable à nos réactifs chimiques ordinaires, peut exercer une influence sensible sur la force élastique de la vapeur.

Je crois pouvoir conclure de ces expériences, comme *loi théorique*, mais qui, probablement, ne se vérifie jamais d'une manière absolue sur les substances naturelles, parce qu'il n'existe certainement pas deux substances absolument dépourvues de réaction dissolvante l'une sur l'autre : *Deux substances volatiles, qui ne sont pas susceptibles de se dissoudre, donnent, dans le vide, une tension de vapeur égale à la somme des tensions que ces substances présentent isolément.*

C'est donc une vérification de la loi de Dalton; mais on verra par ce qui va suivre que c'est le seul cas auquel la loi de Dalton s'applique.

DEUXIÈME CLASSE. — Mélanges binaires de substances volatiles qui se dissolvent suivant des proportions plus ou moins considérables, mais non illimitées.

Il est très-difficile de former des mélanges de substances qui se trouvent comprises dans cette classe. Je n'ai opéré que

sur un mélange d'éther et d'eau, à proportions égales en volumes. J'ai obtenu les résultats suivants :

TEMPÉRATURES.	FORCES ÉLASTIQUES DU MÉLANGE.	FORCES ÉLASTIQUES DE L'EAU PURE.	FORCES ÉLASTIQUES DE L'ÉTHER.
15°,56	362,95	13,16	361,4
20,40	440,32	17,83	440,0
26,73	562,79	26,09	563,6
33,08	710,02	27,58	711,6
27,99	589,38	28,08	590,0
24,21	510,08	25,30	510,0

On voit ici que le mélange, bien loin de donner une vapeur qui ait pour tension la somme des forces élastiques individuelles des substances isolées, présente à peu près celle de l'éther seul. Il est certain, néanmoins, que la vapeur n'est pas formée par l'éther seul, et que de la vapeur d'eau s'y trouve mêlée; il en résulte nécessairement qu'une des deux vapeurs, et très-probablement les deux, ne sont pas à l'état de saturation. L'attraction de chacun des liquides sur la vapeur de l'autre empêche celle-ci de prendre la tension maximum qu'elle prendrait dans le vide, si elle n'avait en présence que le liquide dont elle dérive. Les parois de verre de nos appareils exercent une action semblable sur les vapeurs, et les empêchent de prendre leurs tensions normales, *quand la vaporisation n'est pas très-rapide*. C'est ainsi que j'ai expliqué (page 694) ce fait que les vapeurs à saturation prennent dans les gaz une tension qui est sensiblement moindre que celle qu'elles acquièrent dans le vide.

Troisième classe. — Mélanges binaires des liquides qui se dissolvent mutuellement en toutes proportions.

Cette classe comprend les mélanges binaires les plus nombreux. J'ai opéré

Sur trois mélanges, à proportions variables, de sulfure de carbone et d'éther : ces deux liquides se prêtent très-bien à ce genre de recherches, parce qu'ils ont, tous deux, des tensions de vapeur considérables aux basses températures ;

Sur deux mélanges de chlorure de carbone $C^2 Cl^8$ et de sulfure de carbone ;

Enfin, sur un mélange de benzine et d'alcool.

Mélange de poids, à peu près égaux, d'éther et de sulfure de carbone.

TEMPÉRATURES.	FORCES ÉLASTIQUES de la VAPEUR DU MÉLANGE.	FORCES ÉLASTIQUES de la VAPEUR D'ÉTHER.	FORCES ÉLASTIQUES de la vapeur DE SULFURE DE CARBONE.
0°	182,92	182,3	126,5
— 16,71	80,59	80,3	56,3
— 11,36	105,26	106,0	74,0
— 11,02	107,67	108,0	75,2
— 8,94	119,18	119,6	83,4
— 8,53	121,77	122,2	84,8
— 8,44	122,73	122,5	85,2
— 7,15	130,40	131,4	90,8
— 7,14	130,82	131,3	90,8
— 4,01	151,76	152,3	106,0
+ 8,93	271,38	274,0	190,2
+ 8,94	271,26	274,1	190,3
+ 8,96	270,92	274,4	190,5
+ 9,07	274,02	275,7	191,3

La force élastique des vapeurs mélangées est ici sensiblement égale à celle du liquide le plus volatil, l'éther. Il est probable qu'en augmentant un peu la proportion d'éther, on obtiendrait un mélange dont la tension de vapeur surpasserait celle de l'éther seul.

Mélange de 62 sulfure de carbone et 38 d'éther, en volumes.

TEMPÉRATURES.	FORCES ÉLASTIQUES de la VAPEUR DU MÉLANGE.	FORCES ÉLASTIQUES de la VAPEUR D'ÉTHER.	FORCES ÉLASTIQUES de la vapeur DU SULFURE DE CARBONE.
4°,72	207,58	228,2	158,8
9,31	252,33	278,8	193,8
12,60	288,98	319,5	221,8
17,00	344,14	384,0	264,5
20,54	395,52	442,3	305,0
24,07	451,79	508,7	349,5
27,19	506,63	573,2	392,8
30,79	575,90	654,3	448,3
33,28	627,82	717,2	489,0
36,01	688,73	786,5	539,5
39,44	772,49	927,0	607,2

La proportion du sulfure de carbone est beaucoup plus considérable dans ce mélange que dans le précédent; aussi les forces élastiques de la vapeur fournie par le mélange sont-elles plus faibles que celles de l'éther seul.

Mélange de 56 éther et de 41 sulfure de carbone en volume.

TEMPÉRATURES.	FORCES ÉLASTIQUES de la VAPEUR DU MÉLANGE.	FORCES ÉLASTIQUES de la VAPEUR D'ÉTHER.	FORCES ÉLASTIQUES de la vapeur DU SULFURE DE CARBONE.
8°,01	253,76	263,0	183,0
9,46	268,81	280,0	195,0
11,17	288,55	301,4	209,2
12,88	309,50	323,3	224,0
16,22	253,33	371,8	257,0
18,62	388,42	410,8	282,6
21,12	434,88	452,3	312,0
23,68	478,38	500,0	344,0
26,89	538,77	560,7	388,8
30,09	603,93	638,0	436,2
32,65	650,45	699,3	478,8
35,61	730,33	777,2	531,6
38,18	795,80	856,2	581,5

Ce mélange est compris entre les deux précédents, pour les proportions des substances mélangées. La force élastique de la vapeur du mélange approche d'être égale à celle de l'éther seul; mais la différence est plus grande que pour le premier mélange.

En résumé, on voit par ces tableaux que les mélanges de sulfure de carbone et d'éther, bien loin de donner des tensions de vapeur égales à la somme des tensions des deux vapeurs isolées, exercent une force élastique qui est, en général, moindre que celle qui serait produite par le liquide le plus volatil isolé. La différence est d'autant plus grande que la proportion du liquide le moins volatil est plus considérable; mais il est probable qu'en augmentant un peu la proportion

d'éther dans notre premier mélange, on obtiendrait un liquide dont les vapeurs présenteraient une tension supérieure à celle de l'éther seul. Il est d'ailleurs évident qu'en augmentant indéfiniment la proportion d'éther on retrouverait la force élastique de l'éther seul.

Comme mon intention était seulement d'étudier le phénomène dans sa généralité, je n'ai pas apporté un grand soin au dosage des liquides que je mélangeais; d'autant plus que ces proportions changent par le fait même de la vaporisation. J'ai fait construire un appareil spécial, à l'aide duquel je me proposais de continuer ces expériences, en opérant sur des mélanges parfaitement connus et convenablement gradués, et qui me permettait en outre de déterminer, à un moment quelconque, la composition de l'atmosphère de vapeur. Le temps ne m'a pas permis jusqu'ici d'en faire usage.

Mélange de volumes égaux de chlorure de carbone $C^2 Cl^3$ *et de sulfure de carbone.*

TEMPÉRATURES.	FORCES ÉLASTIQUES de la VAPEUR DU MÉLANGE.	FORCES ÉLASTIQUES de la vapeur DU SULFURE DE CARBONE.	FORCES ÉLASTIQUES de la vapeur DU CHLORURE DE CARBONE.
8°,75	151,24	189,3	55,4
13,32	183,32	228,6	68,7
18,84	229,15	285,0	88,3
22,81	267,53	333,3	105,8
26,44	307,41	382,2	123,7
30,64	358,81	445,4	147,3
33,78	400,47	497,6	168,0
36,53	444,34	549,5	187,3
42,35	542,21	668,8	236,0
48,43	661,95	814,0	296,2

Mélange de 60 parties sulfure de carbone et de 145 chlorure de carbone $C^2\ Cl^8$.

TEMPÉRATURES.	FORCES ÉLASTIQUES de la VAPEUR DU MÉLANGE.	FORCES ÉLASTIQUES de la vapeur DE SULFURE DE CARBONE.	FORCES ÉLASTIQUES de la vapeur DU CHLORURE DE CARBONE.
11°,98	143,82	216,1	64,4
21,09	206,71	311,0	98,2
35,12	349,23	522,3	177,6
41,50	436,52	649,5	228,5
Le lendemain.... 18,70	188,39	283,0	87,8
Le surlendemain. 13,16	149,97	227,0	68,2

Les tensions de vapeur de ces deux mélanges sont plus faibles que celles du liquide le plus volatil; elles sont intermédiaires entre les tensions des deux liquides qui composent le mélange; et elles diminuent à mesure que la proportion du liquide moins volatil augmente.

Mélange de benzine et d'alcool.

TEMPÉRATURES.	FORCES ÉLASTIQUES de la VAPEUR DU MÉLANGE.	FORCES ÉLASTIQUES de la vapeur DE BENZINE.	FORCES ÉLASTIQUES de la vapeur D'ALCOOL.
7°,22	43,17	40,4	20,1
9,98	50,22	46,8	24,2
13,11	59,66	54,4	29,2
16,05	69,43	62,7	35,0
18,59	79,35	70,7	41,0

Le mélange de benzine et d'alcool a donné des ten-

sions de vapeur plus considérables que celles du liquide le plus volatil, ce qui n'avait pas été observé sur les mélanges précédents dans les proportions où on les avait composés.

En résumé, mes expériences conduisent aux mêmes conclusions que celles de M. Magnus :

Lorsque deux substances volatiles sont dissoutes l'une par l'autre, la vapeur complexe qu'elles émettent dans le vide possède, généralement, une tension moindre que celle qui appartient au liquide le plus volatil seul, à la même température. Mais, *pour un grand nombre de ces mélanges binaires, et peut-être pour tous, il est possible de trouver des proportions pour lesquelles le mélange émettrait des vapeurs qui auraient une force élastique supérieure à celle de la substance la plus volatile, quoique moindre que la somme des forces élastiques des deux substances mélangées.*

EXPÉRIENCES PAR LA MÉTHODE DYNAMIQUE.

Sur les températures d'ébullition de deux liquides volatils, superposés, ou dissous l'un par l'autre.

Les expériences précédentes se rapportent aux forces élastiques des vapeurs qui sont produites par un mélange de liquides volatils, *dans l'état statique*, c'est-à-dire lorsque l'espace dans lequel se trouvent le liquide et la vapeur est maintenu à une température constante. Il était intéressant de l'étudier dans l'état dynamique, c'est-à-dire de déterminer les températures que présentent la vapeur et le liquide quand on soumet le mélange à l'ébullition sous diverses pressions.

Nous commencerons par le cas de deux liquides superposés, mais qui n'ont aucune action dissolvante l'un sur l'autre. Le nombre des liquides qui se prêtent à ces expériences n'est pas considérable. Je n'ai trouvé que l'eau à laquelle j'ajoutais les composés volatils qui ne sont ni dissous, ni altérés par elle. Le liquide le plus volatil formait toujours la couche inférieure du mélange; c'est d'ailleurs le cas où l'on peut espérer obtenir les résultats les plus constants : la vapeur du liquide le plus volatil est alors obligée de traverser le liquide moins volatil qui surnage, et elle se trouve dans des conditions favorables pour s'en saturer.

Le phénomène paraît cependant très-complexe, car il dépend de la vivacité, plus ou moins grande, que l'on donne à l'ébullition. Lorsque l'ébullition est faible, on trouve souvent pour

sa température celle à laquelle la somme des tensions des deux vapeurs fait équilibre à la pression qui s'oppose à l'ébullition ; mais si l'on active le feu, l'ébullition devient très-tumultueuse, la température monte et finit par atteindre celle sous laquelle le liquide le plus volatil bouillirait sous la même pression, s'il était seul. Il est probable qu'alors des cheminées se forment dans la couche du liquide supérieur, et que la vapeur du liquide le plus volatil peut passer sans obstacle, et n'enlève pas sensiblement de vapeur au liquide le moins volatil. Ces irrégularités sont surtout très-marquées quand l'ébullition a lieu sous de faibles pressions.

PREMIÈRE CLASSE. — Mélange binaire de deux substances qui ne se dissolvent pas.

Expériences sur l'ébullition d'un mélange d'eau et d'essence de térébenthine sous diverses pressions.

L'essence employée dans ces expériences est celle qui a servi à déterminer les tensions de cette substance isolée. On se sert de la grande chaudière en cuivre des figures 1 et 2, planche II, t. XXI, qui est chauffée par un feu de charbon.

PREMIÈRE SÉRIE.

Ébullition sous faibles pressions. 3 mars 1844.

TEMPÉRATURES DE LA VAPEUR. N° 7.	DE LA VAPEUR. N° 8	DE LA VAPEUR. MOYENNE.	DU LIQUIDE BOUILLANT. N° M.	DU LIQUIDE BOUILLANT. N° A.	DU LIQUIDE BOUILLANT. MOYENNE.	PRESSION sous laquelle l'ébullition a lieu.	FORCES ÉLASTIQUES des vapeurs dans le vide à la température de la vapeur. EAU PURE.	FORCES ÉLASTIQUES des vapeurs dans le vide à la température de la vapeur. ESSENCE.	SOMME des deux forces élastiques.
94°,75	94°,79	94°,77	96°,98	96°,21	»	mm 751,34	»	111,8	»
77,57	77,58	77,58	82,90	81,91	»	340,34	321,52	56,0	377,52
65,71	»	»	71,61	»	»	184,70	192,92	34,9	227,82
66,49	66,52	»	71,62	»	»	184,96	200,00	36,0	236,00
69,86	»	»	73,44	»	»	185,71	232,00	41,5	273,50
71,04	»	»	73,50	72,30	»	186,21	243,50	43,2	286,70
71,08	71,12	»	73,30	»	»	186,09	243,80	43,2	286,70
71,24	»	»	73,26	»	»	186,11	245,60	43,2	288,80
75,41	»	»	77,08	»	»	231,60	293,44	51,3	344,74
75,33	75,30	»	77,18	»	»	231,78	292,52	51,2	343,72
75,94	»	»	77,89	»	»	232,18	299,60	52,3	351,90
76,33	»	»	78,02	»	»	232,32	304,60	53,3	357,90
76,49	»	»	77,91	»	»	232,40	307,20	53,5	360,70
76,52	76,50	»	77,89	»	»	232,50	307,40	53,5	360,90
81,80	»	»	83,14	»	»	291,14	381,40	65,5	446,90
81,87	»	»	83,07	»	»	291,20	382,90	65,5	448,40
81,84	»	»	82,97	82,00	»	291,22	382,50	65,5	448,00
81,74	81,77	»	82,88	»	»	291,24	381,00	65,3	446,30
86,03	»	»	87,45	»	»	365,34	451,00	77,0	528,00
85,96	»	»	87,27	»	»	365,55	449,30	77,0	526,30
88,45	»	»	89,92	»	»	414,13	»	85,2	»
87,87	»	»	89,14	»	»	414,29	484,35	86,0	570,35
85,34	85,40	»	88,99	»	»	415,87	»	76,3	»
88,56	»	»	90,34	89,70	»	418,30	497,6	85,3	582,9
90,12	»	»	92,45	»	»	420,00	528,1	91,4	619,5
93,45	93,62	»	96,63	»	»	513,57	598,2	105,8	704,0
95,47	»	»	96,40	»	»	514,03	645,1	114,5	759,6
99,12	99,62	»	101,72	100,99	»	740,78	738,3	131,0	869,3
99,18	98,95	»	101,29	100,30	»	740,78	738,8	131,0	869,8

Les thermomètres plongés dans le liquide marquent toujours 1, 2 et 3° de plus que ceux qui sont maintenus dans la vapeur. Les deux couches liquides ne présentent pas, non plus, la même température, comme on le reconnaît par la comparaison des deux thermomètres M et A, dont les réservoirs plongent dans les deux couches.

Enfin, la pression sous laquelle l'ébullition a lieu dans la cornue est toujours très-inférieure à la somme des forces élastiques des vapeurs que les deux liquides donneraient, isolément, à la température marquée par le thermomètre plongé dans la vapeur.

DEUXIÈME SÉRIE.

Ébullition sous hautes pressions.

TEMPÉRATURES DE LA VAPEUR.			TEMPÉRATURES DU LIQUIDE BOUILLANT.		PRESSION sous laquelle l'ébullition a lieu.	FORCES ÉLASTIQUES des vapeurs dans le vide à la température de la vapeur.		SOMME des deux forces élastiques.
N° 0.	N° 11.	MOYENNE.	N° 12.	N° 10.		EAU PURE.	ESSENCE.	
»	100°,41	100°,41	»	101°,63	754mm,18*	»	136,7	»
»	100,45	100,45	»	101,67	754,18	»	136,7	»
112,50	112,35	112,35	»	114,19	1334,25	1157,9	202,5	1360,4
119,12	118,89	119,00	121,47	120,26	1630,94	1439,5	248,7	1688,2
126,80	126,19	126,50	128,99	127,55	2141,39	1809,2	387,2	2196,4
127,94	127,44	127,69	129,68	128,45	2120,58	1879,0	403,2	2282,2
132,49	131,86	132,17	135,16	133,42	2554,35	2148,6	465,0	2613,6
»	99,48	99,48	»	101,80	754,31*	»	132,8	»

* Sous la pression de l'atmosphère.

Dans l'ébullition du mélange sous les hautes pressions la somme des forces élastiques est également plus grande que

les pressions sous lesquelles l'ébullition a lieu, mais les différences sont moindres que dans les expériences sous faibles pressions.

Mélange, à volumes égaux, de sulfure de carbone et d'eau.

Le sulfure de carbone, c'est-à-dire le liquide le plus volatil, forme la couche inférieure des deux liquides superposés; par conséquent, il reçoit le premier la chaleur que la lampe fait passer par le fond métallique de la cornue. L'appareil est celui de la fig. 7, planche IV. Le thermomètre plonge dans la vapeur.

L'ébullition est très-irrégulière, tumultueuse, surtout sous les faibles pressions. Si l'on monte beaucoup la flamme de la lampe, le liquide de la cornue AB est lancé presque en entier dans le réfrigérant HI; dans ce cas le thermomètre oscille constamment entre de très-grandes limites. Dans les expériences du tableau, on a toujours modéré la flamme pour éviter les accidents de ce genre.

T	PRESSIONS sous lesquelles L'ÉBULLITION A LIEU.	FORCES ÉLASTIQUES du sulfure de carbone A LA TEMPÉRATURE T.	FORCES ÉLASTIQUES de l'eau A LA TEMPÉRATURE T.	SOMME des deux FORCES ÉLASTIQUES.
23°,27	336mm,97	338,1	21,0	359,1
23,67	343,87	342,8	21,7	364,5
23,62	343,17	342,5	21,6	364,1
26,11	394,92	376,1	25,1	401,2
26,41	397,42	383,3	25,5	408,8
31,54	497,64	460,0	34,6	494,6
31,55	497,64	460,2	34,6	494,8
33,75	541,73	497,1	39,2	536,3
33,76	541,73	497,3	39,2	536,5
35,71	582,45	533,0	43,8	576,8
35,86	586,95	535,2	44,0	579,2
38,72	649,48	593,5	51,4	644,9
38,82	652,88	594,6	51,5	646,1
42,80	752,24	677,6	64,0	741,6
42,81	752,23	677,9	64,0	741,0
43,14	760,83	686,3	65,0	751,3
60,76	1314,87	1192,4	154,3	1346,7
60,81	1348,17	1193,5	154,5	1348,0
79,93	2385,65	2028,7	353,3	2382,0
80,04	2386,85	2036,2	354,8	2391,0
94,56	3312,83	2927,6	624,2	3551,8
94,37	3312,22	2910,8	620,3	3531,1
107,20	4449,88	3916,7	975,2	4891,9
108,37	4448,85	4027,3	1014,9	5042,2
103,50	4439,82	3608,4	861,2	4469,6
126,35	6014,64	5858,9	1810,6	7669,5

Je n'ai indiqué dans ce tableau que les températures qui se maintenaient à peu près constantes pendant quelque temps, car, lorsqu'on change la flamme ou que l'on déplace la lampe, on observe des oscillations continuelles, des soubresauts, même sous les plus hautes pressions, et le thermomètre varie quelquefois de 6 à 8°.

Si l'on compare les nombres de la dernière colonne, qui représentent les sommes des forces élastiques des deux vapeurs, avec les pressions sous lesquelles l'ébullition a lieu, et qui sont représentées par la deuxième colonne, on reconnaît que pour les basses pressions, où l'ébullition est surtout très-irrégulière, la somme des forces élastiques des deux vapeurs, à la température indiquée par la première colonne, est plus grande que la pression d'ébullition; l'égalité s'établit vers $0^{m},5$ de pression, et elle se continue à peu près jusqu'à la pression de $2^{m},5$. Sous des pressions plus élevées, la somme des forces élastiques des deux vapeurs est constamment plus grande que la pression de l'atmosphère qui s'oppose à l'ébullition.

Au reste, je pense que ces irrégularités proviennent surtout de la manière dont le chauffage est appliqué; elles seraient peut-être moindres si l'on faisait l'expérience dans une chaudière de grand diamètre, dont le fond serait chauffé par le rayonnement d'un foyer alimenté de charbon. Dans notre appareil, où l'ébullition est produite par une flamme de gaz qui imprime son maximum d'effet dans un espace très-restreint, la vapeur du liquide le plus volatil qui occupe le fond de la cornue peut traverser la couche d'eau supérieure, sans se saturer de vapeur d'eau. Il doit nécessairement en résulter de grandes variations de température dans

la vapeur, comme on le constate, en effet, quand on déplace la flamme ou qu'on l'élève plus ou moins.

Mélange, à volumes égaux, de benzine et d'eau.

Le mélange a été placé dans la petite cornue AB de la figure 7, planche IV. L'ébullition est produite par la lampe à gaz; le thermomètre ne plonge que dans l'atmosphère de vapeur. Lorsqu'on maintient une pression absolument constante dans le réservoir à air W, le thermomètre n'indique pas toujours une température stationnaire; ses indications varient, entre certaines limites, suivant que l'on augmente ou qu'on diminue la flamme de la lampe, ou même qu'on change celle-ci un peu de place par rapport au fond du tube AB.

PREMIÈRE SÉRIE.

T	PRESSIONS sous lesquelles L'ÉBULLITION A LIEU	FORCES ÉLASTIQUES de la benzine seule A LA TEMPÉRATURE T.	FORCES ÉLASTIQUES de la vapeur d'eau seule A LA TEMPÉRATURE T.	SOMME des FORCES ÉLASTIQUES.
24°,28	107mm,03	92,8	22,5	115,3
27,07	136,93	105,6	26,5	132,1
28,83	137,93	114,0	29,4	143,4
46,10	301,45	234,1	76,0	310,1
46,22	301,45	236,0	76,3	312,3
46,27	301,45	236,3	76,5	312,8
46,31	301,45	237,0	76,7	313,7
59,44	500,73	382,7	145,2	527,9
60,94	500,94	403,6	155,8	559,3
72,39	759,80	593,7	258,3	852,0
70,93	759,80	565,5	242,6	808,1
70,58	759,80	558,7	239,1	797,8
69,93	759,80	546,0	232,5	778,5
69,86	759,80	545,6	232,4	778,0
119,14	3239,86	2186,8	1445,5	3632,3
133,33	4866,86	3043,8	2226,4	5270,2

On reconnaît par ce tableau que l'ébullition se continuant sous la même pression, si l'on change la flamme de place, ou d'intensité, on fait varier de plusieurs degrés les indications du thermomètre plongé dans la vapeur. Ainsi, lorsque l'ébullition avait lieu sous la pression de l'atmosphère $= 759^{mm},80$, le thermomètre variait de $69°,86$ à $72°,39$, c'est-

à-dire de 2°,53, par de simples changements que l'on fait subir à la flamme qui détermine l'ébullition. Pour reconnaître les limites de ces variations de température, j'ai fait une série de déterminations de la température d'ébullition du mélange sous la pression de l'atmosphère $= 760^{mm},64$, de minute en minute, en changeant fréquemment la place et l'intensité de la flamme, ainsi qu'il est dit dans le tableau suivant :

DEUXIÈME SÉRIE.

HEURES.	TEMPÉRATURE.	OBSERVATIONS.	HEURES.	TEMPÉRATURE.	OBSERVATIONS.
6h27'	72°02	»	6h41'	70°76	On hausse la flamme ; la température monte d'abord, puis elle descend.
28	71,95	»	42	70,42	»
30	72,10	»	43	70,32	»
31	72,15	On hausse la flamme.	44	70,35	»
32	71,78	»	46	70,09	La flamme reste la même, mais on la dirige suivant l'axe du tube AB.
33	71,78	»	47	»	La flamme reste à la même place, mais on la diminue beaucoup d'intensité.
34	71,61	»	48	69,41	
35	71,44	»	49	69,58	La flamme est un peu haussée.
37	71,10	La flamme est restée la même, mais on la change de place.	50	70,06	»
38	70,90	»			
39	70,76	»			
40	70,59	»			

On reconnaît que la position de la flamme, par rapport à l'axe vertical de la chaudière, exerce au moins autant d'in-

fluence que son intensité. Ainsi il arrive souvent qu'en haussant la flamme, sans la déranger de place, on fait baisser la température.

Dans notre appareil, de petites dimensions, chauffé par une seule flamme, la vapeur du liquide inférieur traverse en bulles, de plus en plus grosses, et en plus grande quantité, le liquide supérieur à mesure que la flamme agit plus énergiquement sur une même portion restreinte du fond de la chaudière. De sorte que, pendant l'ébullition sous la même pression, les deux vapeurs se mêlent en proportions très-différentes, et leur mélange prendra, par ce fait, des températures très-variables.

TROISIÈME SÉRIE.

Sous différentes pressions.

T	PRESSIONS sous lesquelles l'ébullition a lieu.	FORCES ÉLASTIQUES F' de la benzine seule à la température T.	FORCES ÉLASTIQUES F' de la vapeur d'eau seule à la température T.	SOMME des forces élastiques F + F'.
37°,35	206mm,05	165,0	47,9	212,9
38,27	212,75	171,4	50,0	221,4
39,32	218,85	179,1	53,4	232,5
45,58	290,26	230,0	74,0	304,0
45,58	290,26	230,0	74,0	304,0
45,55	290,26	229,7	73,9	303,6
51,36	371,17	286,8	99,0	385,8
51,43	371,17	287,3	99,3	386,6
58,87	502,91	374,0	141,3	515,3
58,84	502,91	373,5	141,0	514,5
64,83	596,86	462,0	185,7	647,7
64,98	596,96	463,3	187,0	650,3
72,59	758,84	598,0	260,4	858,4
91,43	1426,69	1055,1	555,0	1610,1
91,02	1417,09	1041,8	545,6	1587,4
90,94	1414,89	1041,4	544,2	1585,6
90,75	1410,89	1034,7	540,5	1575,2
90,42	1403,49	1025,2	533,8	1559,0
90,52	1396,79	1027,1	534,6	1561,7
90,34	1394,79	1022,8	533,0	1555,8
107,03	2299,70	1613,7	968,7	2582,4
106,36	2291,10	1587,9	949,7	2537,6
106,36	2288,50	1587,9	949,7	2537,6
105,96	2274,10	1570,1	935,4	2505,5
119,69	3350,72	2218,3	1469,0	3687,3
119,50	3333,83	2209,6	1466,0	3675,6
129,87	4400,24	2819,1	2022,1	4841,2
129,74	4372,95	2810,7	2017,5	4828,2
141,41	5944,75	3629,2	2869,6	6498,8
141,73	5897,15	3649,3	2853,1	6502,4

Dans cette série, après avoir amené la pression au degré convenable dans le réservoir W, on a fait plusieurs déterminations successives de température, à cinq minutes d'intervalle les unes des autres. La pression ne restait pas absolument constante, parce qu'il y avait une très-légère fuite au tube de plomb qui relie le réservoir W au manomètre à air libre. On n'a reconnu cette fuite qu'à la fin des expériences sous haute pression.

Quand l'ébullition a lieu sous des pressions moindres que $0^{m},5$, la pression d'ébullition est sensiblement égale à la somme des forces élastiques des deux vapeurs pour la température indiquée par le thermomètre plongé dans la vapeur; tandis que, pour toutes les ébullitions sous de plus hautes pressions, la somme des deux forces élastiques est notablement plus grande que la pression indiquée par le manomètre.

En résumé, les expériences que j'ai faites sur l'ébullition de deux liquides insolubles, superposés, le plus volatil formant la couche inférieure, montrent que cette ébullition est toujours très-irrégulière, et que le thermomètre, même lorsqu'il se trouve seulement dans la vapeur, éprouve de grandes variations suivant la manière dont la chaleur est appliquée au fond de la chaudière, et selon l'énergie plus ou moins grande de l'ébullition. Ce n'est que sous certaines pressions, et quand l'ébullition est très-modérée, que l'on trouve que le thermomètre plongé dans la vapeur indique une température qui s'éloigne peu de celle à laquelle la somme des forces élastiques des deux vapeurs isolées est égale à la pression de l'atmosphère qui s'oppose à l'ébullition.

TROISIÈME CLASSE. — Mélanges binaires de deux substances qui se dissolvent en toutes proportions.

Mélange, à volumes égaux, de sulfure de carbone et d'éther.

Les deux liquides se dissolvent en toutes proportions, l'ébullition du mélange paraît régulière, mais la température ne reste pas bien fixe; elle change notablement quand on monte ou que l'on baisse la flamme de la lampe.

T	PRESSIONS sous lesquelles l'ébullition a lieu.	FORCES ÉLASTIQUES du sulfure de carbone à la température T.	FORCES ÉLASTIQUES de l'éther à la température T.	SOMME des deux forces élastiques.	RAPPORT entre la somme des forces élastiques et la pression d'ébullition.
20°,81	399mm,24	308,0	448,1	756,1	
21,10	400,84	311,0	452,7	763,7	1,905
21,79	401,04	319,8	465,0	784,8	
23,35	447,75	339,2	493,3	832,5	
23,52	448,75	340,5	496,3	836,8	1,864
23,65	448,75	342,8	499,0	841,8	
26,89	510,40	388,0	566,2	954,2	
27,05	513,40	390,2	569,3	959,5	1,868
30,31	579,99	440,3	640,3	1080,6	
30,46	583,79	442,0	644,6	1086,6	1,861
34,17	668,34	504,1	739,7	1243,8	
34,29	670,64	506,8	742,2	1249,0	1,862
37,66	758,75	571,0	837,8	1408,8	
37,72	758,75	573,6	840,0	1413,6	1,862
38,06	758,82	578,0	849,9	1427,9	
37,92	758,37	576,0	845,8	1421,8	
37,93	758,16	576,4	846,0	1422,4	
60,30	1545,11	1177,7	1738,3	2916,0	
60,35	1546,61	1177,1	1741,2	2918,3	1,887
73,56	2261,93	1716,0	2538,1	4254,1	
73,64	2262,23	1719,1	2550,4	4269,5	1,887
81,55	2786,99	2121,8	3147,9	5269,7	
81,47	2786,29	2113,6	3140,6	5254,2	1,885
93,03	3661,97	2819,8	4196,8	7016,6	
92,99	3658,97	2817,2	4193,9	7011,1	1,916
101,37	4405,57	3438,9	5109,9	8548,8	
101,29	4401,07	3434,9	5100,6	8535,5	1,939
100,02	4290,65	3326,7	4954,7	8281,4	
105,09	4784,78	3739,5	5569,5	9309,0	1,945
104,97	4778,78	3730,9	5552,8	9283,7	
115,51	5958,09	4686,1	7011,5	11697,6	
115,48	5948,09	4681,8	7001,9	11683,7	1,964
121,48	6692,49	5313,9	7958,2	13272,1	1,983

La pression sous laquelle l'ébullition a lieu lorsque le thermomètre marque T dans les vapeurs mélangées est tou-

jours inférieure à la force élastique que la vapeur du liquide le plus volatil présente à la température T. Le rapport de la somme des forces élastiques des deux vapeurs, sous la température T et à la pression de l'atmosphère qui s'oppose à l'ébullition, ne varie que de 1,86 à 1,98, quand la pression du manomètre change de $0^{m},4$ à $6^{m},7$. Ce rapport semble augmenter régulièrement avec la pression.

Mélange, à volumes égaux, de benzine et de sulfure de carbone.

Ces deux liquides se dissolvent en toutes proportions :

T	PRESSIONS sous lesquelles L'ÉBULLITION A LIEU.	FORCES ÉLASTIQUES de la benzine A LA TEMPÉRATURE T.	FORCES ÉLASTIQUES du sulfure de carbone A LA TEMPÉRATURE T.	SOMME des deux FORCES ÉLASTIQUES.	RAPPORT entre la somme des forces élastiques et la pression d'ébullition.
23° 11	225^{mm} 19	88 1	336 2	424 3	1 884
25 61	251 78	99 0	369 2	468 2	1 859
25 66	251 81	99 2	369 7	468 9	
25 85	253 78	100 2	372 5	472 7	
30 85	311 34	125 0	448 4	573 4	
30 90	311 34	125 3	449 1	574 4	1 845
34 48	355 87	146 4	509 1	655 5	
34 87	355 87	148 8	517 0	665 8	1 870
37 60	396 59	166 7	569 7	736 4	
37 70	397 59	167 5	570 5	738 0	1 856
41 03	444 52	191 5	640 0	831 5	
41 11	445 52	192 8	641 2	834 0	1 872
44 66	503 83	221 7	721 6	943 3	
44 79	506 23	223 0	724 3	947 3	1 872
49 05	585 32	261 3	832 5	1093 8	
49 17	586 44	263 2	835 7	1098 9	1 874
53 01	664 48	303 5	943 7	1247 2	
53 13	666 28	306 2	947 5	1253 7	1 881
57 38	751 00	356 4	1077 5	1433 9	
57 40	751 10	356 8	1078 5	1435 3	
57 50	757 90	358 0	1081 4	1439 4	1 899
57 82	757 80	361 7	1091 0	1452 7	
57 87	757 80	362 0	1092 2	1454 2	
81 36	1497 63	784 3	2106 7	2891 0	
81 39	1498 63	784 9	2113 1	2898 0	1 934
97 96	2259 38	1267 7	3174 1	4441 8	1 966
97 96	2259 42	1267 7	3174 1	4441 8	
113 29	3227 75	1900 3	4475 2	6375 5	
113 30	3226 35	1900 3	4478 3	6378 6	1 977
123 66	4036 65	2441 3	5549 0	7990 3	
123 64	4034 67	2439 6	5546 4	7986 0	1 979
130 77	4641 44	2871 5	6384 3	9255 8	
130 70	4637 44	2869 6	6378 4	9248 0	1 994
142 17	5827 14	3685 7	7872 5	11558 2	
142 01	5821 44	3679 7	7881 6	11561 3	1 986

La force élastique du liquide le plus volatil, le sulfure de carbone, à la température T que marque le thermomètre plongé dans les vapeurs mélangées, est toujours très-supérieure à la pression sous laquelle l'ébullition a lieu. Le rapport de la somme des forces élastiques des deux vapeurs pour la température T, à la pression indiquée par le manomètre, varie de 1,85 à 1,99, quand la pression dans la chaudière change de $0^{m},225$ à $5^{m},83$, et que la température T varie de $23^{o},1$ à $142^{o},2$.

Mélange, à volumes égaux, d'alcool et de benzine.

Ces deux liquides se dissolvent en toutes proportions ; ils ont des températures d'ébullition très-peu différentes. L'expérience se fait dans l'appareil de la fig. 7, planche IV. L'ébullition est parfaitement régulière, et le thermomètre plongé dans la vapeur indique des températures aussi stables que si la cornue ne renfermait qu'un liquide homogène.

T	PRESSIONS sous lesquelles L'ÉBULLITION A LIEU.	FORCES ÉLASTIQUES de la benzine A LA TEMPÉRATURE T.	FORCES ÉLASTIQUES de l'alcool A LA TEMPÉRATURE T.	SOMME des deux FORCES ÉLASTIQUES.	RAPPORT entre la somme des forces élastiques et la pression d'ébullition.
°	mm	mm	mm	mm	
30 64	165 49	124 5	81 5	206 0	
30 67	166 09	124 8	81 7	206 5	1 243
36 09	215 62	156 6	109 0	265 6	
36 12	216 32	156 8	109 3	266 1	
41 15	271 26	192 6	141 5	334 1	
41 17	271 46	192 9	141 7	334 6	1 232
41 50	271 86	195 0	144 3	339 3	
41 52	271 86	195 4	144 4	339 8	
41 52	271 86	195 4	144 4	339 8	
45 69	326 72	230 8	178 2	409 0	
45 68	326 53	230 6	178 2	408 8	
49 92	391 52	270 3	219 3	489 6	
49 92	391 73	270 3	219 3	489 6	1 249
53 41	452 59	308 5	258 2	566 7	
53 43	452 59	309 0	258 5	567 5	
57 31	527 55	355 5	310 0	665 5	1 261
57 31	527 35	355 5	310 0	665 5	
60 59	599 68	399 0	359 0	758 0	
60 59	599 69	399 0	359 0	758 0	
66 46	748 74	488 3	462 6	950 9	1 270
85 29	1441 84	880 9	995 8	1876 7	
85 29	1441 84	880 9	995 8	1876 7	1 301
102 67	2450 37	1444 8	1854 0	3298 8	
102 70	2450 07	1438 9	1855 8	3294 7	1 344
113 47	3318 59	1904 7	2644 9	4549 6	
113 45	3315 69	1902 9	2643 7	4546 6	1 371
120 43	4003 86	2256 4	3276 5	5532 9	
120 37	3996 86	2253 3	3274 3	5527 6	1 383
127 39	4786 75	2663 3	4020 0	6683 3	
127 31	4782 78	2659 6	4011 6	6671 2	1 394
134 34	5682 76	3116 1	4876 6	7992 7	
134 31	5679 26	3113 2	4873 2	7986 4	1 406
141 63	6759 30	3641 8	4804 1	8445 9	
141 60	6754 50	3639 3	4795 3	8434 6	1 249

La somme des forces élastiques des deux vapeurs à la température T est toujours plus grande que la pression sous la-

quelle l'ébullition a lieu. J'ai indiqué dans la dernière colonne du tableau le rapport de la somme des deux forces élastiques à la température d'ébullition. On voit que ce rapport ne varie que de 1,23 à 1,40, et qu'il augmente à peu près régulièrement avec la pression.

Lorsqu'on fait bouillir sous diverses pressions un mélange de deux liquides qui se sont complétement dissous l'un dans l'autre, l'ébullition est beaucoup plus régulière que celle que l'on observe pour deux liquides insolubles et superposés. Le thermomètre plongé dans la vapeur indique souvent sous une même pression des températures qui sont aussi stationnaires que celles qu'il montre quand il plonge dans la vapeur d'une substance unique en ébullition. Mais cette température ne paraît pas présenter de rapports simples avec les températures d'ébullition des deux substances isolées sous la même pression. Pour un même mélange, le rapport de la pression sous laquelle l'ébullition a lieu, à la somme des forces élastiques que les deux substances présenteraient, individuellement, à la température que le thermomètre montre dans la vapeur du mélange bouillant, augmente sensiblement avec la pression.

CINQUIÈME PARTIE.

Recherches entreprises afin de décider si l'état solide, ou liquide, des corps exerce une influence sur la force élastique des vapeurs qu'ils émettent à la même température dans le vide.

Dans mes précédentes recherches sur les forces élastiques de la vapeur aqueuse, je me suis attaché à reconnaître si la solidification que l'eau éprouve quand elle descend au-dessous de 0 degré, exerce une influence sur la tension de sa vapeur. A cet effet, j'ai fait un grand nombre de déterminations des forces élastiques de la vapeur émise par la glace entre — 32 degrés et 0 degré. J'ai constaté que la courbe construite sur ces expériences présentait une continuité parfaite avec celle que donnent les forces élastiques des vapeurs fournies par l'eau liquide aux températures supérieures à 0 degré.

Depuis, j'ai fait des expériences semblables sur deux liquides volatils qui se solidifient à une température facile-

ment réalisable, en présentant encore une tension assez forte pour pouvoir être mesurée avec précision; ce sont l'hydrocarbure de brôme et la benzine. La plus grande partie des expériences sur les forces élastiques de ces deux substances a déjà été inscrite pages 416 et 462 de ce volume; je me bornerai à réunir ici les déterminations qui ont été faites, spécialement, autour du point de solidification.

Les expériences ont été faites avec l'appareil au ballon. représenté fig. 4, planche IV. La benzine est contenue dans une ampoule hermétiquement fermée. Après le vide fait par la machine pneumatique, le ballon renferme de l'air avec une force élastique de $3^{mm},93$ à 0°.

Lorsqu'on détermine les forces élastiques des vapeurs formées par des corps solides, ou par des liquides qui sont dans la période de solidification ou de cristallisation, il faut maintenir la température stationnaire assez longtemps avant d'observer. Par suite d'une moindre conductibilité calorifique, de l'absorption ou du dégagement de chaleur dus à la transformation, enfin par l'absence de mobilité du corps solidifié, l'état d'équilibre ne s'établit souvent qu'après un temps assez long.

La température de fusion de la benzine solide a été déterminée de la manière suivante : un gros tube de verre contenant de la benzine, avec un thermomètre plongeant dans le liquide, est entouré de glace fondante jusqu'à ce que la benzine soit entièrement solidifiée. On abandonne ensuite le tube à l'air; la fusion commence sur les parois. Lorsqu'une portion de la benzine est devenue liquide, la benzine solide reste attachée au thermomètre. On agite celui-ci au milieu de la benzine liquide, et on note la température station-

naire qu'il indique au bout de quelque temps. J'ai trouvé ainsi le point de fusion de la benzine à + 4°,45.

Voici les résultats des observations autour du point de fusion :

0°	$26^{mm},07$	Solide.	$4^{\circ},80$	$35^{mm},39$	Liquide.
+ 5,05	35,43	Liquide.	3,88	34,16	Id.
6,69	38,37	Id	4,80	35,68	Solide.
8,63	42,30	Id.	4,78	35,14	Id.
10,62	46,34	Id.	5,17	36,34	Liquide.
8,82	42,42	Id.	5,32	36,73	Id.
5,52	36,18				

En portant ces expériences sur notre courbe graphique, il est impossible de reconnaître qu'un changement est survenu dans la force élastique de la vapeur par le passage de l'état solide à l'état liquide. Les forces élastiques ont été observées quelquefois, pour la même température, sur la substance solide et sur la substance liquide, et l'on n'a jamais aperçu de différences plus grandes que celles qui se présentent, à la même température, pour une substance qui ne change pas d'état, même quand les expériences sont faites à plusieurs jours d'intervalle, comme cela est arrivé souvent pour la benzine.

Les expériences sur l'hydrocarbure de brôme ont été faites de la même manière. J'ai trouvé que le point de fusion de ce corps est à + 9°,53.

0°	3,47mm	Solide.	8,34°	5,24mm	Solide.
+ 4,79	5,67	Id.	7,56	5,18	Id.
6,54	6,16	Id.	6,32	5,04	Id.
5,62	5,63	Id.	5,56	4,90	Id.
3,74	5,50	Id.	6,23	5,96	Id.
10,45	5,94	Liquide.	16,81	8,22	Liquide.
10,45	5,85	Id.	16,05	7,96	Id.
10,18	5,78	Id.	7,19	5,33	Solide.
9,57	5,42	Id.	7,32	5,38	Id.
9,38	5,44	Id.	7,32	5,40	Id.
			12,35	6,74	Liquide.

L'examen de ces résultats conduit à une conclusion semblable à celle que nous avons déduite des expériences faites sur la benzine.

On est donc conduit à admettre que *les forces moléculaires qui déterminent la solidification d'une substance n'exercent pas d'influence sensible sur la tension de sa vapeur dans le vide;* ou plus exactement, *si une influence de ce genre existe, les variations qu'elle produit sont tellement petites qu'elles n'ont pu être constatées d'une manière certaine par nos expériences.*

Je dois encore communiquer ici quelques recherches semblables que j'ai faites sur l'acide acétique monohydraté; elles m'ont occupé assez longtemps, parce que je croyais avoir trouvé une anomalie dans les forces élastiques de la vapeur par le fait du changement d'état.

L'acide acétique monohydraté est solide jusqu'à la température de + 16 degrés; mais, une fois liquide, on éprouve beaucoup de difficulté à déterminer sa congélation. On peut

le refroidir quelquefois jusqu'à — 8° ou — 10° sans qu'il se solidifie, même quand on imprime de vives secousses au flacon qui le contient. La solidification s'effectue, immédiatement, lorsqu'on touche la surface du liquide avec une pointe de verre, ou mieux quand on y projette un cristal d'acide solide.

L'acide acétique monohydraté me présentait donc l'exemple d'une substance dont on pouvait déterminer, dans une étendue assez considérable de l'échelle thermométrique, les tensions de la vapeur émise par la même substance, quand celle-ci est tantôt à l'état liquide, tantôt à l'état solide.

L'acide acétique qui a servi aux deux premières séries d'expériences avait été pris sur une masse de 1 kilogramme qui se solidifiait complétement en apparence. Pour être plus sûr d'obtenir l'acide débarrassé d'eau de dissolution, on a concassé rapidement la masse solide. On l'a placée dans un entonnoir que l'on a recouvert d'une plaque de verre, et on a abandonné à la fusion spontanée. On a mis à part le dernier quart resté solide, et l'on s'en est servi exclusivement pour les expériences.

PREMIÈRE SÉRIE.

12 janvier 1844.

Températures.	Forces élastiques.
°	mm
6,55	6,37
4,36	5,63
7,62	6,83
10,09	7,80
14,43	10,02
17,09	11,61
19,91	13,56

L'acide est resté liquide pour toutes ces températures.

Afin de le faire cristalliser, on a retiré l'eau de la cuve et on a communiqué de fortes vibrations au ballon, mais sans y parvenir. Ces vibrations ont fini par faire casser le mastic qui établissait la communication avec le manomètre, et on a été obligé d'interrompre l'expérience.

DEUXIÈME SÉRIE.

18 janvier.

Dans cette seconde série, on a entouré le ballon d'un mélange réfrigérant pour déterminer la congélation de l'acide.

	TEMPÉRATURES.	FORCES ÉLASTIQUES.
Acide liquide.	1°,36	5mm,23
	3 81	5 99
	9 09	7 81
	10 95	8 48
	13 13	9 29
	14 74	10 23
	18 23	12 34
	7 21	6 64
	5 52	5 97
	8 19	7 01
	10 91	8 12
	15 92	10 87
	3 09	5 27
	1 53	4 83

	TEMPÉRATURES.	FORCES ÉLASTIQUES.
Acide liquide.	— 0°,60	4mm,27
	— 2 40	3 90
	— 5 11	3 35
Acide solide.	— 7 55	3 25
	— 5 83	3 56
	— 4 24	3 93
	— 2 56	4 26
	— 0 82	4 71
	— 0 00	4 89

La solidification de l'acide n'a eu lieu que vers — 7 degrés. Au moment où elle s'est effectuée, la tension a augmenté subitement, par suite du dégagement instantané de la chaleur latente de fusion.

Si l'on construit la courbe des forces élastiques d'après ces éléments, on reconnaît que l'acide solide et l'acide liquide donnent deux courbes séparées, qui se réunissent probablement au point de fusion. La courbe de l'acide solide est constamment au-dessus de celle de l'acide liquide; les tensions de l'acide liquide sont donc plus faibles que celles de l'acide solide, à température égale.

TROISIÈME SÉRIE.

Comme on craignait que l'acide employé dans les deux premières séries ne fût pas encore complétement débarrassé d'eau libre, on l'a distillé sur de l'acide phosphorique anhydre. Mais on a reconnu qu'alors il se formait toujours une certaine quantité d'acétone. Pour la séparer, on a soumis la matière à une nouvelle distillation et l'on n'a recueilli que le dernier quart du produit; c'est sur celui-ci que les expériences ont été faites.

DATES	TEMPÉRATURES.	FORCES ÉLASTIQUES.		OBSERVATIONS.
1er février 1844.	7°,40	6mm,22		
	10 33	7 28		
	12 25	8 05		
	15 18	9 39		
	18 79	11 37		Le 1er février, l'acide a résisté à une température de — 5°,38 sans se solidifier; tandis que le 2 février il s'est solidifié dans la glace fondante.
	21 57	13 26		
	12 24	8 03	ACIDE	
	-- 5 38	3 21	LIQUIDE.	
2 février 1844.	11 09	7 52		
	8 61	6 57		
	7 01	6 06		
	5 35	5 69		
	3 03	4 96		
	0 00	3 78		On n'a pas pu continuer les expériences plus loin, parce que l'un des tubes de communication s'est cassé par accident.
	1 23	4 02	ACIDE	
	3 51	4 59	SOLIDE.	
	5 52	5 18		

L'acide solide et l'acide liquide présentent encore deux courbes; mais, contrairement à ce qu'on a trouvé dans les deux premières séries, la courbe de l'acide solide est constamment au-dessous de celle de l'acide liquide.

QUATRIÈME SÉRIE.

3 février.

La quatrième série a été faite sur de l'acide acétique distillé une seconde fois sur l'acide phosphorique anhydre. On a remarqué le même fait que dans la troisième série, c'est-à-dire deux courbes séparées, celle de l'acide liquide ayant des ordonnées plus grandes.

TEMPÉRATURES.		FORCES ÉLASTIQUES.	TEMPÉRATURES.		FORCES ÉLASTIQUES.
	°	mm		°	mm
Acide liquide.	7,04	5,61	Acide liquide.	1,32	3,96
	7 09	5 53		3 54	4 50
	7 17	5 57		5 77	5 14
	9 71	6 42	Acide solide.	0 00	3 23
	12 12	7 33		3 57	4 06
	14 87	8 50		6 92	5 08
	17 23	9 85		9 96	6 28
	22 37	13 15		11 49	6 97
	25 28	15 36		12 43	7 48
	19 84	11 47		13 14	7 86
	19 84	11 44	Acide liquide.	14 33	8 42
	8 07	5 79			

Les anomalies présentées par l'acide acétique monohydraté s'expliquent par la présence de très-petites quantités de substances étrangères. L'acide obtenu par simple cristallisation renfermait probablement une très-petite quantité d'eau non combinée; tandis que l'acide distillé sur l'acide phosphorique anhydre contenait un peu d'acétone. Tant que l'acide est liquide, la très-petite quantité de matière étrangère est disséminée dans toute la masse, et elle n'exerce pas une

influence sensible sur la tension de la vapeur. Mais il n'en est pas de même quand l'acide devient solide; alors la substance étrangère se sépare, en combinaison avec une quantité moindre d'acide acétique, et son influence sur la tension de la vapeur devient ainsi beaucoup plus notable.

On trouve, dans la première partie de ce Mémoire, les forces élastiques de vapeur de deux autres substances qui ont pu être observées entre les limites de température où elles sont, successivement, solides et liquides; savoir : le chlorure de cyanogène C^2AzCl^2 et le chlorure de carbone C^2Cl^8.

Le chlorure de cyanogène se solidifie à — 7°,4; les forces élastiques de sa vapeur ont été déterminées entre — 33° et + 71°. On reconnaît sur la courbe de la planche V que les forces élastiques sont un peu faibles et irrégulières entre — 30° et — 15°; mais il est impossible de constater un changement brusque produit par le changement d'état.

Le chlorure de carbone C^2Cl^8 se solidifie à — 24°,73; les forces élastiques de sa vapeur ont été déterminées depuis — 36°,5 jusqu'à + 190°. Les croix qui représentent sur la planche V les données immédiates de l'observation sont placées *régulièrement* par rapport à la courbe continue représentée par la formule. Ainsi rien n'annonce encore ici une variation brusque au moment du changement d'état.

En résumé, mes expériences prouvent que *le passage d'un*

corps de l'état solide à l'état liquide, ne produit aucun changement appréciable dans la courbe des forces élastiques de sa vapeur; cette courbe conserve une parfaite régularité, avant et après la transformation.

DEUXIÈME MÉMOIRE

SUR LES CHALEURS LATENTES DES VAPEURS

SOUS DIVERSES PRESSIONS.

J'ai donné, dans le premier volume de ces recherches (tome XXI, p. 635), les expériences que j'ai faites pour déterminer les quantités de chaleur qui sont absorbées par l'eau, lorsque, sans changer de température, elle passe de l'état liquide à l'état gazeux sous les différentes pressions. Dans l'espoir de trouver une loi générale de ce phénomène, je me suis proposé de faire la même recherche sur un certain nombre d'autres substances, choisies parmi celles qui présentent les volatilités les plus diverses, depuis les gaz qu'on a pu liquéfier par le froid et la compression, jusqu'aux liquides qui entrent en ébullition vers 160° sous la pression ordinaire de notre atmosphère.

Ces recherches sont aujourd'hui terminées ; malheureusement les limites que je suis obligé de m'imposer pour ce volume ne me permettront pas de les y comprendre toutes.

Je diviserai en deux classes les substances sur lesquelles ont porté mes recherches :

1° Les substances très-volatiles, qui sont gazeuses à nos températures moyennes et ne sont ramenées à l'état liquide que par le froid, ou par la compression.

2° Les substances de volatilité moyenne: ce sont celles qui bouillent entre + 10° et + 160° sous la pression ordinaire de l'atmosphère.

Je n'ai trouvé jusqu'ici aucun procédé exact pour déterminer les chaleurs latentes de vaporisation des substances qui bouillent au-dessus de 160°. Leur ébullition, sous les grandes pressions, se fait à des températures très-élevées auxquelles nos appareils résistent difficilement.

Je ne décrirai dans ce Mémoire que mes recherches sur les substances de volatilité moyenne; celles que j'ai faites sur les gaz condensés dans des mélanges réfrigérants, ou par la compression, trouveront leur place dans un troisième volume, dont j'activerai la publication autant que mes autres occupations me le permettront.

PREMIÈRE CLASSE.

Substances de volatilité moyenne.

J'ai développé longuement, dans mon Mémoire sur les chaleurs latentes de la vapeur d'eau, page 655 et suivantes, les conditions auxquelles il faut avoir égard dans les expériences de ce genre, si l'on veut obtenir des résultats exacts; je n'y reviendrai pas. Pour éliminer, autant que possible, les nombreuses causes d'erreur, j'ai été conduit à établir pour l'eau un appareil de très-grandes dimensions, compliqué,

et dont l'exécution a offert de grandes difficultés. Des obstacles du même genre se présentent naturellement pour les autres liquides; mais, de plus, une autre difficulté surgit : il n'est plus possible d'employer un appareil de proportions aussi considérables, parce qu'il exigerait des quantités de liquide qu'on ne réussirait pas à se procurer.

Le nouvel appareil est représenté, dans son ensemble, par la figure 15, planche III; il satisfait aux mêmes conditions générales que le grand appareil que j'ai employé pour l'eau. Comme celui-ci, il se compose :

1° D'une chaudière métallique AB, dans laquelle on fait bouillir le liquide sous les diverses pressions. Ces pressions, qui restent sensiblement constantes pendant toute la durée de l'expérience, sont mesurées sur un manomètre à air libre.

2° D'un réfrigérant Q, dans lequel se rend et se condense la vapeur du liquide en ébullition régulière et permanente dans la chaudière.

3° D'un calorimètre HG, dans lequel on dirige, pour l'expérience, une portion de la vapeur fournie par la chaudière. Cette vapeur est enveloppée constamment, jusqu'à son entrée dans le calorimètre, par la vapeur qui se rend au condenseur Q; elle est ainsi préservée de toute cause extérieure de refroidissement.

4° D'un grand réservoir, dans lequel on comprime l'air à la pression sous laquelle on veut faire bouillir le liquide. Ce réservoir communique, par un large tube *ss'*, avec une boîte métallique R, munie de plusieurs tubulures qui distribuent directement la pression à la chaudière, au calorimètre et au réfrigérant.

L'inspection de la figure 15 fera facilement comprendre

les dispositions relatives de ces diverses parties de l'appareil; mais il me paraît utile de décrire en détail les plus essentielles, car leur construction a présenté des difficultés sérieuses.

La figure 16 représente une coupe verticale de la chaudière et du calorimètre dans les positions qu'ils occupent pendant l'expérience. La chaudière est formée par un cylindre en laiton, de deux à trois millimètres d'épaisseur, dont le milieu est maintenu par un anneau en fer cornière II'. Cet anneau consolide la chaudière, qui doit résister à de très-fortes pressions, et sert à la maintenir à la hauteur convenable. A cet effet, l'anneau s'appuie sur une cheminée en tôle II'KK', montée sur une base à vis calantes, à l'aide desquelles on assure la verticalité de l'axe de la chaudière.

Un large tube EE'DD', en laiton épais, traverse la chaudière, suivant l'inclinaison que montre la figure; il est percé de plusieurs ouvertures *o*, *o*, *o*, par lesquelles la vapeur de la chaudière peut circuler librement dans ce tube. Le tube EE'DD' conduit la vapeur au condenseur Q, et au calorimètre O, quand on le désire; il contient, en outre, le robinet distributeur de la vapeur. Un tube métallique *abcd*, de plus petit diamètre, traverse le gros tube EE'DD' suivant son axe; il est brasé hermétiquement en *c* sur ce tube; il s'y ajuste à sa seconde extrémité par la bride EE et à l'aide de boulons à vis. Dans ce tube *abcd* s'ajuste exactement un robinet creux dont le boisseau est en λ; on manœuvre ce robinet à l'aide d'une tige métallique, terminée par le manche en bois F. Lorsque le robinet est dans la position que représente la figure, la vapeur de la chaudière traverse le gros tube EDD'E' par les ouvertures

o, *o*, *o*, pour se rendre au condenseur Q par le tube $p'''n'''$; mais elle peut également arriver dans le calorimètre O, en passant par l'orifice λ du robinet et par le tube λbc. Si, au contraire, on tourne le robinet de 90° à l'aide du manche F, l'orifice λ est fermé, et la vapeur de la chaudière ne peut se rendre que dans le condenseur Q.

Le boisseau du robinet a été parfaitement rodé sur la partie du tube qui doit le contenir. La tige cylindrique pleine de ce robinet a été tournée avec soin; mais la difficulté principale était de la maintenir hermétiquement dans le tube ab, sans qu'il puisse se déclarer des fuites sous les fortes pressions et aux hautes températures que la vapeur peut prendre dans la chaudière. La figure 17 représente une coupe, très-agrandie, de l'ajustement que j'ai adopté. Le tube ab est soudé sur la bride EE', laquelle est terminée par une tubulure centrale $moo'm'$ munie d'un pas de vis extérieur. Un écrou en bronze $cdii'd'c'$ visse sur cette tubulure; la fermeture est hermétique par l'interposition du disque de plomb cc'. Cet écrou est foré intérieurement, et laisse passer la tige du robinet, laquelle tourne, à frottement doux, dans la partie plus étroite pp'; enfin il porte également un pas de vis extérieur, sur lequel on visse un dernier écrou foré $gff'g'$. Le stupfenbox, dans lequel la tige du robinet doit tourner, s'obtient à l'aide d'étoupe lubrifiée avec du savon mou de potasse. L'étoupe, enroulée autour de la tige, est fortement comprimée en rr' par le piston métallique creux $stt's'$, que l'on refoule par l'écrou $gff'g'$. La nature chimique des liquides que l'on distille dans la chaudière, et la haute température qui y règne souvent, ne permettent pas de graisser l'étoupe avec du suif ou avec du

caoutchouc fondu. Le savon mou de potasse convient très-bien ; mais il faut éviter que le liquide provenant de la condensation de la vapeur ne puisse s'accumuler vers le stupfenbox rr', en arrière du boisseau du robinet. On y parvient à l'aide du tube métallique $n'p'q'$, qui communique avec la boîte R de distribution de pression (figure 15). L'air, venant directement du grand réservoir d'air par ce tube, entretient constamment la pression derrière le boisseau du robinet, et il n'y a plus de raison pour que la vapeur parvienne au stupfenbox.

La chaudière est chauffée par une lampe à gaz, à couronne, dont on peut régler les flammes à volonté pour obtenir une ébullition plus ou moins vive, et la rendre aussi régulière qu'on le désire.

Le condenseur, dans lequel se rend la vapeur qui n'est pas utilisée pour les expériences calorimétriques, se compose d'un vase cylindrique Q (figure 15) en laiton très-épais, et renfermé dans un vase en tôle rempli d'eau froide, qui est constamment renouvelée par un courant d'eau arrivant par le tube XY. Ce vase est muni d'une tubulure inférieure à robinet, par laquelle on peut faire sortir le liquide qui s'est accumulé dans le condenseur. Il porte deux tubulures supérieures n'', n''' : par la première n'' il communique suivant le tube $n''p''$ avec le distributeur de pression R, par suite avec le grand réservoir d'air; par la seconde, il reçoit la vapeur de la chaudière qui lui arrive par le tube $n'''p'''$ ajusté en ω (figures 15 et 16) sur le gros tube EDD'E'. Un robinet, à large voie, placé en p''' sur le tube $n'''p'''$, sert à régler les proportions de vapeur qui passent simultanément dans le calorimètre et dans le condenseur pendant la durée d'une expérience.

Le calorimètre (figure 16) se compose d'une sphère creuse O, en laiton épais, bien polie à l'intérieur. Le tube *abcd,* qui amène la vapeur de la chaudière, est soudé en *d*. La sphère O porte en bas une tubulure étroite *erf*, munie d'un robinet *r*, et par laquelle on fait sortir le liquide qui s'est condensé dans le calorimètre. Au sommet de la sphère se trouve un cylindre *v*, qui aide à la condensation des dernières vapeurs; enfin un tube en serpentin *vnp* établit la communication avec le distributeur de pression R.

Le système de la boule et du serpentin est maintenu dans un vase JL en laiton mince, qui doit renfermer l'eau calorimétrique. Ce vase est posé dans un second vase en laiton HG, muni d'un couvercle, et qui le préserve de l'action directe de l'air ambiant. L'eau du calorimètre est constamment agitée par l'agitateur *gg'h*, auquel la machine communique un mouvement parfaitement régulier pendant un temps aussi long qu'on le veut. Un thermomètre T, à long réservoir, et sur lequel le degré centigrade est représenté par vingt divisions de l'échelle, est fixé à l'aide d'un bouchon sur le couvercle du vase HG.

On s'est attaché à rendre la plus courte possible la portion du tube *abcd,* qui se trouve entre la sortie *c* du manchon à vapeur et l'entrée dans le calorimètre. Cette portion a moins de 1 centimètre de longueur; on la préserve du contact de l'air ambiant par un petit ajutage en terre cuite très-poreuse, qui n'est pas marqué sur la figure 16, mais dont on peut se faire une idée par la figure agrandie 18. On s'est assuré que le petit appendice en terre ne fait passer qu'une quantité de chaleur très-petite, par conductibilité, du gros tube D*c*D' au vase calorimétrique JL.

Cette disposition générale de l'appareil étant bien comprise, voyons comment on dirige l'expérience. Je supposerai que l'appareil est nouvellement monté, c'est-à-dire qu'il ne renferme nulle part trace de la substance sur laquelle on opérait précédemment. On s'assure que l'appareil est parfaitement hermétique dans toutes ses parties, même lorsqu'il est rempli d'air sous la pression de dix atmosphères; le manomètre à air libre qui communique avec le grand réservoir à air doit rester parfaitement stationnaire. On ferme le robinet qui se trouve sur le gros tube métallique ss' (figure 15) établissant la communication entre le grand réservoir à air et le distributeur de pression R; on ouvre le robinet r''' pour faire sortir l'air comprimé qui existe, à ce moment, dans les diverses parties de l'appareil; enfin on défait l'écrou $dcc'd'$, qui entraîne avec lui le robinet distributeur de vapeur Fλ.

Par l'orifice a du tube abc, on introduit dans la chaudière le liquide sur lequel on veut opérer. On se sert pour cela d'un tube creux et coudé $a'b'c'$, figure 21, en cuivre, dont la partie verticale $a'b'$ est surmontée d'un entonnoir V. L'extrémité c' est formée par un cône fermé et bien rodé sur son contour, de façon à s'ajuster exactement dans le tube abc de la figure 16 à la place du boisseau du robinet creux distributeur de la vapeur. Un orifice latéral ω, figure 21, communique alors avec l'orifice λ du tube abc. Le liquide est versé dans l'entonnoir V, et se rend ainsi dans la chaudière. La quantité de liquide que l'on introduit pour chaque expérience est d'environ trois litres. On ajuste maintenant le robinet distributeur de vapeur, et l'on serre l'écrou $cdd'c'$ (figure 17). On rétablit la communication de

l'appareil avec le grand réservoir à air comprimé en ouvrant le robinet du tube ss'.

On verse maintenant dans le calorimètre un volume constant d'eau. Le ballon en verre tubulé N (figure 15) sert de jauge; on y fait arriver de l'eau par le tube $q''r''$, terminé par le robinet r''. La tubulure du robinet est dirigée de façon que l'eau remplit la jauge N, sans qu'il reste de bulles d'air adhérentes aux parois du ballon; on arrête l'arrivée de l'eau lorsque celle-ci afflue au niveau α sur le col du ballon N. Pour faire couler l'eau du ballon N dans le calorimètre, on se sert d'un tube en laiton coudé, dont l'extrémité supérieure se termine par un entonnoir que l'on accroche au robinet r' du ballon, et dont l'autre extrémité s'engage dans le calorimètre par une ouverture ménagée sur le couvercle G. Ce tube coudé est enlevé dix minutes après l'écoulement de l'eau du ballon N.

L'eau destinée au calorimètre est prise à une température inférieure à celle de l'air ambiant; mais cette eau ne doit jamais être assez froide pour que l'air extérieur dépose de la rosée sur le ballon N, quand l'eau le remplit.

Le robinet Fλ, distributeur de la vapeur, étant dans la position où l'ouverture λ est fermée, on allume la lampe à gaz pour mettre le liquide en ébullition sous la pression qui règne dans tout l'appareil, et l'on met en mouvement l'agitateur du calorimètre. Ce mouvement doit être continu et parfaitement régulier; cette condition est facilement satisfaite à l'aide de l'appareil représenté planche II, figures 1 et 2, que la machine à vapeur fait marcher.

Lorsque le liquide est en ébullition, la vapeur a chassé l'air de la chaudière et s'échappe par le tube $\omega p'''n'''$ dans le

réfrigérant Q; on règle les flammes de la lampe à gaz pour donner à l'ébullition la vivacité convenable. Lorsque l'ébullition est devenue régulière et que les diverses parties de la chaudière ont pris leur température normale, on suit pendant dix minutes la marche du thermomètre T du calorimètre, et l'on note l'élévation de température qu'il subit ainsi par l'action de l'air ambiant, par la conductibilité directe du tube *cd* dans son passage de la chaudière au calorimètre, enfin par le rayonnement des diverses parties de la chaudière.

On tourne alors le robinet distributeur de vapeur Fλ dans la position où l'ouverture de son boisseau correspond à l'orifice λ ménagé sur le tube *ab*. Une portion de la vapeur passe maintenant dans le calorimètre; on l'augmente et on la diminue à volonté en réglant le robinet p'''. On observe, de minute en minute, la marche du thermomètre T, et lorsque, par suite de l'élévation de température produite, on juge qu'une quantité suffisante de liquide s'est condensée dans le calorimètre, on tourne le robinet distributeur Fλ dans sa position primitive, où l'ouverture λ est fermée, et on ouvre entièrement le robinet p'''. La vapeur n'arrive plus maintenant dans le calorimètre; elle passe tout entière dans le condenseur Q. Mais le liquide condensé dans la la boule O du calorimètre est à une température supérieure à celle de l'eau de ce calorimètre, et il faudra un certain temps pour que l'équilibre soit sensiblement établi. On continue donc à observer la temperature T de minute en minute; les accroissements diminuent rapidement, et au bout de quelque temps ses variations, comme accroissements ou décroissements, deviennent absolument con-

stantes. On observe alors pendant dix minutes le changement de température qui ne provient plus que des causes extérieures.

L'expérience est terminée; on éteint la lampe à gaz, et, lorsque le tube DD′ s'est notablement refroidi, on fait sortir le liquide qui s'est condensé dans le calorimètre. On recueille ce liquide dans un flacon U (figure 19) à trois tubulures. Le tube *ef* à robinet *r* (figure 16), qui termine la boule sphérique O, s'engage à l'aide d'un bouchon dans l'une des tubulures du flacon V ; la tubulure centrale est bouchée ; enfin, dans la troisième tubulure, on adapte, à l'aide d'un bouchon, un tube *abcd* qui sert à retenir les portions de liquide qui pourraient être entraînées à l'état de vapeur par l'air qui s'échappe en même temps, en certaine quantité, par le robinet *r*. Lorsque la substance sur laquelle on opère est facilement absorbée par l'acide sulfurique concentré, on ajoute dans le tube *ab*, à l'aide d'un bouchon, un tube *mn* ouvert aux deux bouts et rempli de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré. Lorsque la substance en vapeur ne peut être absorbée par aucune substance non volatile, on place simplement dans le tube *ab* un autre tube *pq*, fermé par le bas, et que l'on remplit d'un mélange réfrigérant, fait au moment même, de sulfate de soude cristallisé et d'acide chlorhydrique. Ce tube, fermé par un bouchon de liége, est posé dans le tube *ab* qu'il ne bouche pas.

Pour recueillir le liquide dans le flacon, on ouvre très-peu le robinet *r*, parce que le liquide sort avec une grande vitesse quand la pression est considérable dans l'appareil. De plus, par la condensation de la vapeur dans une atmo-

sphère très-comprimée, le liquide a dissous ordinairement une certaine quantité d'air, qu'il abandonne en arrivant dans le flacon U. On est prévenu de la sortie complète du liquide par le sifflement de l'air qui s'échappe alors par le robinet r. Mais il faut tenir compte du liquide qui mouille la paroi intérieure de la sphère O. A cet effet, on attend dix minutes, le flacon U restant en place; on ouvre doucement le robinet r, et l'on recueille encore un peu de liquide. Dans la série des expériences qui se font ainsi sur une même substance, et pour chacune desquelles on opère toujours exactement de la même manière, on peut admettre que le liquide recueilli dans le flacon U représente bien celui qui s'est condensé dans le calorimètre, car le mouillage des parois intérieures est sensiblement le même au commencement et à la fin de chaque expérience.

L'augmentation de poids qu'a subie le ballon, muni de ses appendices, donne le poids du liquide recueilli.

Voyons maintenant comment on déduit la quantité de chaleur abandonnée par la vapeur au calorimètre : soient

M la valeur en eau du calorimètre et de l'eau qu'il contient;
θ la température que marque le thermomètre du calorimètre au moment où l'on ouvre le robinet distributeur de vapeur;
θ' la température qu'il marque à la fin de l'expérience;
P le poids du liquide condensé dans le calorimètre;
λ la quantité de chaleur qu'abandonnerait l'unité de vapeur, formée dans les conditions de l'expérience, et se condensant en liquide à la température t'.

On aurait, si d'autres causes ne faisaient pas varier la température du calorimètre :

$$P\lambda = M(\theta' - \theta);$$

d'où

$$\lambda = \frac{M(\theta' - \theta)}{P}. \qquad (1)$$

Il faut retrancher de $\theta' - \theta$ les variations de température que le calorimètre a subies par les causes extérieures. On les déduit facilement des variations de température que l'on a observées pendant les dix minutes initiales, et pendant les dix minutes finales.

Pendant les dix minutes initiales, la température moyenne du calorimètre est θ_1, celle de l'air ambiant est t; l'excès de température du calorimètre sur l'air ambiant est donc $\theta_1 - t$. La perte, ou le gain, de chaleur que le calorimètre subit par cette cause est $A(\theta_1 - t)$; il prend de plus, par conductibilité métallique et par rayonnement, une quantité K de chaleur. Si $\Delta\theta$ représente le $\frac{1}{10}$ de l'accroissement de température que le thermomètre a montré pendant les dix minutes initiales, on a :

$$\Delta\theta = A(\theta_1 - t) + K.$$

Pendant les dix minutes finales, la température moyenne du calorimètre est θ_1', celle de l'air ambiant t'; la chaleur venue par conductibilité et par rayonnement de la chaudière est restée sensiblement la même que pendant les dix minutes initiales, car la différence de température entre la chaudière et le calorimètre a peu varié. Si $\Delta\theta'$ représente le $\frac{1}{10}$ de changement de température du thermomètre pendant les dix minutes finales, on aura :

$$\Delta\theta' = A(\theta_1' - t') + K.$$

De ces deux équations on déduira les valeurs des deux constantes A et K.

Nous avons dit que, pendant toute la durée du passage de la vapeur dans le calorimètre, et pendant le temps qui est nécessaire pour que le liquide condensé se mette en équilibre de température avec l'eau ambiante, on notait,

après chaque minute, la température indiquée par le thermomètre du calorimètre. En prenant la moyenne x des deux températures observées à une minute de distance, on peut admettre que la perte ou le gain Δy de chaleur par les causes extérieures, pendant cette minute, est le même que si le calorimètre était resté pendant cette minute à la température moyenne x. Or, on peut calculer Δy d'après la formule

$$\Delta y = A(x - t) + K,$$

A et K ayant les valeurs que nous avons déterminées précédemment. On emploiera les mêmes moyens pour toutes les minutes que l'on a observées, et l'on obtiendra la correction totale en faisant la somme de tous les Δy ainsi calculés.

Comme tous mes thermomètres sont à échelle arbitraire, ce calcul serait long, mais on le simplifie beaucoup en opérant comme je l'ai décrit longuement (page 90).

C'est la valeur de $\theta' - \theta$ ainsi corrigée qu'il faudra introduire dans l'équation (1).

La valeur de M a été déterminée par une série d'expériences faites sur de l'eau bouillant sous la pression ordinaire de l'atmosphère, en admettant que la chaleur latente de la vapeur d'eau sous $0^m,760$ est de 636,7, comme je l'ai trouvé, tome XXI, page 698.

J'ai trouvé ainsi, comme moyenne de dix expériences ne présentant que de faibles écarts,

$$\text{Log } M = 3{,}8476343.$$

J'ai admis cette valeur dans toutes mes experiences, sans lui faire subir aucune variation provenant de ce que le même volume d'eau mesuré dans la jauge n'est pas tou-

jours à la même température. Cette variation est en effet négligeable, car, si la densité de l'eau diminue à mesure que sa température s'élève, sa chaleur spécifique augmente d'une quantité presque égale.

Pour que le lecteur puisse se former facilement une idée nette des éléments qu'on est obligé d'inscrire dans chaque expérience et du mode de calcul employé pour en déduire les résultats, je crois que le plus simple est d'inscrire le tableau de l'une de mes expériences (septième série, IV, page 800), tel qu'il est rapporté sur mon registre d'observations.

Ébullition du sulfure de carbone sous haute pression.

Pression indiquée par le manomètre au moment de l'arrivée de la vapeur dans le calorimètre.	$5584^{mm},63$	
Pression moyenne indiquée par le manomètre au moment de la fermeture du robinet distributeur	$5596^{mm},03$	
Pression moyenne pendant le passage de la vapeur dans le calorimètre.	$\frac{11180^{mm},66}{2}$	$= 5590^{mm},33$ (*).

(*) On remarque que la pression du manomètre augmente continuellement pendant l'écoulement de la vapeur. Cela doit arriver, en effet, si l'appareil tient complétement, parce que la vapeur, en se condensant dans le calorimètre et dans le réfrigérant, déplace de l'air qu'il refoule dans le grand réservoir à air, dont il augmente ainsi la pression.

Poids du sulfure de carbone recueilli dans le calorimètre 486gr.,830.

	TEMPS EXPRIMÉ EN MINUTES.	DIVISIONS marquées par le thermomètre DU CALORIMÈTRE.	MOYENNES de CES DIVISIONS.	TEMPÉRATURES de L'AIR AMBIANT.	MOYENNES de CES TEMPÉRATURES.	
en 10' = 12°,4	0'	414°3	420°,5 = 18°18	22°80 } 22°80		
en 1' = 1°,240	10	426,7		22,80		Arrivée de la vapeur dans le calorimètre.
			429,25		22,80	
	11	431,8		22,80		
			436,90		22,80	
	12	442,0		22,80		
			447,30		22,80	
	13	452,6		22,80		
			457,65		22,80	
	14	462,7		22,80		
			468,00		22,80	
	15	473,3		22,80		
			480,15		22,80	
	16	487,0		22,80		
			494,30		22,80	
	17	501,6		22,80		
			508,80		22,78	
	18	516,0		22,75		
			523,50		22,75	
	19	531,0		22,75		
			538,30		22,75	
	20	545,6		22,75		
			551,90		22,72	
	21	558,2		22,70		Fin de l'arrivée de la vapeur.
			560,45		22,70	
	22	562,7		22,70		
			563,35		22,68	
	23	564,0		22,65		
			564,55		22,65	
	24	565,1		22,65		
			565,60		22,67	
	25	566,1		22,70		
			566,65		22,70	
	26	567,2		22,70		
			567,65		22,70	
	27	568,1		22,70		
			568,60		22,75	
	28	569,1		22,80		
			569,55		22,80	
	29	570,0		22,80		
			570,45		22,83	
	30	570,9		22,87		
			571,40		22,88	
	31	571,9		22,90		
			572,30		22,92	
en 10' = 9°,0	32	572,7 = 26°28	11576,60 / 22 = 526,21 = 23,81	22,95 } 22,87	500,88 / 22	= 22°,77
en 1' = 0°,900		577,20 = 26°52				
	42	581,7		22,80		

Les observations du thermomètre du calorimètre sont inscrites en divisions de son échelle arbitraire; on les transforme en degrés centigrades avec les éléments suivants:

Zéro à $78^{\mathrm{D}},50$.

Valeur d'un degré centigrade $18^{\mathrm{D}},8075$, dont

$$\mathrm{Log} = 1,2743317.$$

Le changement de température que le thermomètre a éprouvé pendant la durée de l'expérience, c'est-à-dire depuis 10′ jusqu'à 32′, est

$$572^{\mathrm{D}},7 - 426^{\mathrm{D}},7 = 146^{\mathrm{D}},0;$$

mais il faut en retrancher le gain de chaleur qu'il a fait par les causes extérieures.

Or, pendant les dix minutes initiales, et pendant les dix minutes finales, où le calorimètre est exposé aux mêmes causes perturbatrices, sans qu'il reçoive de vapeur, on a :

Pour la période initiale $1^{\mathrm{D}},240 = \quad \mathrm{A}(22,80 - 18,18) + \mathrm{K} = \quad \mathrm{A}.4,62 + \mathrm{K}$,
Pour la période finale $0^{\mathrm{D}},900 = - \mathrm{A}(26,52 - 22,87) + \mathrm{K} = - \mathrm{A}.3,65 + \mathrm{K}$.

On déduit de là :

$$\mathrm{A} = 0^{\mathrm{D}},0411 \qquad \mathrm{K} = 1^{\mathrm{D}},050.$$

Ainsi l'échauffement $\Delta\theta$ que le calorimètre subit, pendant une minute, par les causes extérieures, lorsque sa température est supérieure à celle de l'air ambiant de $(\theta - t)$, est exprimé par

$$\Delta\theta = - 0^{\mathrm{D}},0411(\theta - t) + 1^{\mathrm{D}},050.$$

Pour tout le temps de l'expérience, il sera

$$\Sigma\Delta\theta = - 0^{\mathrm{D}},0411(\Sigma\theta - \Sigma t) + 22.1^{\mathrm{D}},050.$$

D'après les éléments du tableau,

$$\Sigma\Delta\theta = 22^{\mathrm{D}},176.$$

Ainsi l'élévation de température produite par la condensation de la vapeur est

$$146^{p},00 - 22^{p},176 = 123^{p},824 = 6^{o},5837.$$

En tenant compte de la correction pour la portion de la tige du thermomètre qui n'est pas plongée dans le calorimètre, on trouve :

$$6^{o},6031.$$

Ainsi l'équation (1) devient

$$\lambda = \frac{M.6^{o},6031}{486,83} = 95,500.$$

C'est la quantité de chaleur que l'unité de poids de vapeur a abandonnée en se transformant en liquide, dont la température s'est abaissée à 26°,28. Si la température de ce liquide s'était abaissée jusqu'à 0°, il aurait abandonné une nouvelle quantité de chaleur Q, que l'on peut calculer à l'aide de la formule page 275; on a en effet :

$$Q = At + Bt^2$$
$$\text{Log } A = \bar{1},3714961$$
$$\text{Log } B = \bar{5},9112397 ;$$

d'où

$$Q = 6,238.$$

Ainsi la vapeur du sulfure de carbone à saturation, sous la pression de 5590^{mm},33, en passant à l'état liquide et descendant jusqu'à 0°, abandonne une quantité de chaleur 95,500 + 6,238 = 101,738. Ainsi 101,738 représente ce que j'ai appelé la *chaleur totale* de la vapeur (tome XXI, p. 671), du sulfure de carbone sous la pression de 5590^{mm},33.

Dans la méthode que je viens de décrire, la substance, à l'état de vapeur saturée, se rend dans le calorimètre où elle

se condense, et le liquide qui en résulte se met finalement en équilibre de température avec l'eau du calorimètre. Cette méthode ne convient que lorsque la température d'ébullition de la substance est notablement supérieure à celle de l'eau du calorimètre. Elle ne peut donc pas s'appliquer aux substances très-volatiles, ni même à celles d'une volatilité moyenne quand on les fait bouillir sous de très-faibles pressions. Dans ce cas, j'ai recours à la méthode que j'ai décrite, tome XXI, p. 712. La substance à volatiliser est placée dans l'intérieur du calorimètre, et c'est le calorimètre qui fournit la chaleur nécessaire à sa volatilisation. La figure 22, planche III, montre une section verticale du calorimètre spécial que l'on emploie pour ces expériences.

La cuve MNOP en laiton mince du calorimètre, contient un système de boîtes cylindriques en laiton A, B, C et D, de même diamètre. La boîte inférieure A a beaucoup plus de hauteur que les autres; elle porte une tubulure *mn*, qui traverse hermétiquement la cuve MNOP, à laquelle elle est soudée. Les boîtes plates supérieures B, C, D, sont garnies intérieurement de lames en laiton mince, tournées en spirales, comme celles du calorimètre qui m'a servi pour déterminer la chaleur spécifique des gaz. La jonction de ces boîtes entre elles et avec la boîte inférieure A se fait par les tubulures *a*, *b*, *c*; enfin le tube *de* établit la communication avec l'air extérieur.

Le calorimètre est placé dans une cuve enveloppe RSUV, qui le préserve du contact immédiat de l'air ambiant; le couvercle RV de cette cuve est muni d'une tubulure dans laquelle on fixe le thermomètre T. Un agitateur FH, muni de deux palettes demi-annulaires HL, IJ, agite continuelle-

ment l'eau d'un mouvement parfaitement uniforme, que lui imprime la machine à vapeur par l'intermédiaire de l'appareil (planche II, figures 1 et 2).

Le calorimètre ayant été préalablement bien desséché à l'extérieur et à l'intérieur, on introduit dans la boite A, par la tubulure *mn*, la quantité de liquide que l'on veut volatiliser, et l'on en détermine exactement le poids, après avoir fermé la tubulure par un bouchon de liége, bien choisi.

Pour faire l'expérience, l'appareil complet est disposé comme le montre la figure 23, planche III. Le calorimètre, tout monté, est placé en M. On ajuste sur le tube supérieur *de* un tube en laiton recourbé *fgh*, qui communique avec un récipient N disposé dans une cuve que l'on remplit avec un mélange réfrigérant. La tubulure supérieure *k* de ce récipient communique par le tube *kl* avec un réservoir, de plus grande capacité, dans lequel on peut faire le vide avec la machine pneumatique. Un robinet R est interposé, sur le tube *kl*, entre le récipient N et le grand réservoir, de sorte que l'on peut faire le vide au degré convenable dans le grand réservoir, sans déterminer l'ébullition de la substance placée dans le calorimètre.

On introduit dans le calorimètre un volume constant d'eau, que l'on mesure à l'aide d'un ballon jaugeur. L'eau doit toujours avoir une température notablement supérieure à celle de l'air ambiant, afin qu'elle ne descende pas beaucoup au-dessous à la fin de l'expérience.

On fait marcher l'agitateur pendant un quart d'heure, afin d'être sûr que le liquide de la boîte A est bien en équilibre de température avec l'eau du calorimètre. On note le thermomètre T et l'on fait partir le compteur à secondes;

au bout de dix minutes, on note de nouveau le thermomètre, et l'on ouvre le robinet R pour faire communiquer l'appareil avec le grand réservoir, dans lequel on a préalablement fait un vide convenable. On doit ouvrir le robinet R successivement, afin de ne pas déterminer subitement une ébullition tumultueuse. La pression sous laquelle l'ébullition a lieu se mesure exactement sur un manomètre barométrique qui communique par le tube *ij*; en manœuvrant convenablement le robinet R, et en faisant jouer, au besoin, la machine pneumatique, on peut rendre le manomètre presque stationnaire pendant tout le temps de la distillation. La vapeur s'échappe du calorimètre par le tube *fgh* dans le récipient N refroidi, où la plus grande partie reprend l'état liquide. Le liquide condensé peut être recueilli, à la fin de l'expérience, en ouvrant le robinet *r*. Aussitôt que l'ébullition est commencée, on note le thermomètre T de minute en minute; on reconnaît immédiatement que la distillation s'arrête, parce que la marche descendante du thermomètre se ralentit subitement. On ne continue pas moins à observer le thermomètre, de minute en minute, pendant cinq minutes. Enfin on termine par l'observation des dix minutes finales, c'est-à-dire que l'on note la variation de température que le thermomètre T subit pendant dix minutes dans les nouvelles conditions de perturbation extérieure où il se trouve.

L'expérience étant terminée, on ferme le robinet R, et l'on ouvre le robinet *r'*; l'air entre alors dans le calorimètre. On peut démonter l'appareil, et, après avoir enlevé l'eau, on s'assure, par pesées, qu'il n'est pas resté de liquide dans les boîtes du calorimètre. Soient :

M la valeur en eau du calorimètre avec ses appendices et l'eau dont on l'a chargé;

P le poids du liquide volatil placé dans le calorimètre;

P' le poids de ce liquide qui y reste à la fin de l'expérience;

$P - P'$ sera le poids du liquide volatilisé;

θ la température du thermomètre T à l'instant où la distillation commence;

θ' la température de ce thermomètre au commencement des dix minutes de la période finale;

τ la variation de température que ce thermomètre a subie par la seule volatilisation du liquide, c'est-à-dire la variation observée $(\theta - \theta')$, corrigée des effets dus aux causes perturbatrices extérieures;

λ la quantité de chaleur que l'unité de poids de la substance enlève quand elle se volatilise, et qu'elle s'échappe dans des conditions identiques à celles de notre expérience;

Au commencement de l'expérience le calorimètre est à la température θ; s'il descendait à 0°, il abandonnerait une quantité de chaleur représentée par $M\theta + Pq$; q représentant la quantité de chaleur nécessaire pour élever 1$^{gr.}$ de la substance volatile de 0 à θ.

A la fin de l'expérience, le calorimètre abandonnerait une quantité de chaleur $M\theta' + P'q'$ pour descendre de θ' à 0, q' représentant la chaleur qui élève 1$^{gr.}$ de la même substance de 0 à θ'. La quantité de chaleur que le calorimètre perd dans l'expérience par la vaporisation est donc

$$M(\theta - \theta') + Pq - P'q'$$

ou plus exactement, en remplaçant $\theta - \theta'$ par sa valeur corrigée τ,

$$M\tau + Pq - P'q'.$$

Nous avons donc

$$(P - P')X' = M\tau + Pq - P'q';$$

d'où

$$X' = \frac{M\tau + Pq - P'q'}{P - P'}.$$

Si le liquide se vaporise complétement dans l'expérience, et c'est le cas le plus général, on a

$$X' = \frac{M\tau}{P} + q.$$

La correction qu'il faut faire subir à la variation $(\theta - \theta')$, pour en éliminer l'effet produit par les causes perturbatrices extérieures, se calcule par la formule de la page 774, dont les constantes ont été déterminées d'après les observations des dix minutes initiales et finales, ainsi que je l'ai dit.

La valeur de X', déduite de ces expériences par la méthode de calcul que je viens d'indiquer, serait de la même nature que la chaleur totale X obtenue par la première méthode, où l'on détermine la quantité de chaleur que la vapeur, saturée sous une pression F, et à la température d'ébullition T qui y correspond, abandonne au calorimètre en s'y condensant, si dans le nouveau procédé la vapeur sortait toujours du calorimètre saturée pour la température du calorimètre et à la pression F. Mais il n'en est rien. La vapeur dégagée par le liquide contenu dans la boîte A fait équilibre à la pression inconnue f qui existe dans la boîte A; elle est saturée à la température t qui correspond à cette force élastique f; mais, à mesure qu'elle parcourt le long circuit en serpentin dans les boîtes plates B, C, D, elle s'échauffe en se dilatant et finit par sortir en équilibre avec la température variable θ de l'eau du calorimètre, et avec une force élastique très-peu différente de celle F qui est marquée par le manomètre. En résumé, la substance encore liquide dans la boîte A possède la température t à laquelle la vapeur saturée a pour force élastique f; toute la chaleur que l'eau ambiante du calorimètre lui transmet par l'enveloppe mé-

tallique de la boîte A, est employée à la vaporisation d'une nouvelle quantité de liquide; la vapeur saturée à la température t se détend en parcourant les boîtes B, C, D; elle cesse d'être saturée, et s'échappe finalement à la température variable θ de l'eau du calorimètre.

La force élastique f de la vapeur saturée dans la boîte A est nécessairement supérieure à la force élastique F marquée par le manomètre, car, si elle lui était égale, la vapeur ne sortirait pas du calorimètre. De plus, la différence des deux forces élastiques doit être assez grande par rapport à leurs valeurs absolues qui sont ordinairement très-petites, car on est obligé d'activer la vaporisation afin que l'expérience ne dure que peu de temps et que les causes perturbatrices extérieures n'exercent pas une trop grande influence. Le volume de vapeur qui sort du calorimètre en une minute, sous la faible pression existant dans les boîtes du calorimètre, est donc très-considérable; la vapeur s'échappe avec une grande vitesse qui ne peut être produite que par une différence notable des pressions f et F. L'appareil que je viens de décrire ne permettait pas d'apprécier cette différence; ainsi il reste de l'incertitude sur la pression variable f sous laquelle l'ébullition de la substance a lieu dans le calorimètre, et par suite sur la température t à laquelle la vapeur est à saturation.

Je supposerai, dans une première approximation, que cette différence de pression n'existe pas, c'est-à-dire que l'on a $f = F$, par suite $t = T$. Alors, pour avoir la chaleur totale de vaporisation à la température T, par conséquent sous la pression F, il faut retrancher de X′ la quantité de chaleur γ qui est absorbée par le suréchauffement de la vapeur qui

passe de la température T à la température moyenne $\frac{\theta+\theta'}{2}$ de l'eau du calorimètre pendant la durée de la distillation. Soit c la chaleur spécifique de l'unité de poids de la vapeur, supposée constante pour toutes les températures ; admettons de plus que cette chaleur spécifique ne varie pas sensiblement avec la densité, alors nous aurons :

$$y = c\left[\frac{\theta+\theta'}{2} - T\right].$$

Les diverses hypothèses que nous avons faites pour calculer y sont vraies pour les gaz les plus permanents, entre les limites de température et de pression où il nous a été possible de les étudier; mais nous avons déjà reconnu des anomalies sensibles pour les gaz liquéfiables, tels que l'acide carbonique, le protoxyde d'azote, et il est probable que les écarts sont beaucoup plus considérables pour les vapeurs, surtout dans le voisinage de la saturation. Néanmoins, comme la valeur de y est toujours très-petite dans nos expériences, je ne pense pas que l'on puisse faire une erreur sensible dans la valeur de X, en admettant l'exactitude absolue de ces hypothèses.

Nous admettons que toute la vapeur sort du calorimètre à la température moyenne $\frac{\theta+\theta'}{2}$ du calorimètre pendant la durée de la distillation. Cette hypothèse n'est pas non plus exacte : la distillation est d'autant plus rapide, sous une même pression F, que l'eau du calorimètre est plus chaude; elle est donc plus rapide au commencement de l'expérience que vers la fin. Il serait plus exact de prendre les moyennes des températures observées au commencement et à la fin de chaque minute, d'admettre que la fraction de liquide volatilisé

est, pendant chaque minute, proportionnelle à l'abaissement que le thermomètre a subi pendant cette minute, enfin que cette portion de liquide s'est échappée avec cette température moyenne. En faisant la somme de ces quantités de chaleur depuis le commencement jusqu'à la fin de la distillation, on aura la valeur de y. Le calcul est ainsi beaucoup plus long, et par le fait il ne donne pas de valeur bien différente pour y.

Je donnerai, comme exemple, le tableau de l'une des expériences que j'ai faites avec cet appareil sur le sulfure de carbone (neuvième série, IV, page 805) :

Poids du calorimètre en laiton, avec ses appendices.	$1096^{gr},475$,	valeur en eau	$103^{gr},069$
Poids de l'eau à $+13^{\circ}$ contenue dans le vase jaugeur.			$1675^{gr},660$
		M =	$1778^{gr},729$

Log M = 3,2501098.

La capacité V de l'ensemble des boîtes A, B, C, D du calorimètre avec leurs tubulures est de $969^{cc},9$.

Le thermomètre du calorimètre a son zéro à $69^{D},6$;

Log. de la valeur du degré 1,2841495.

Poids du sulfure de carbone volatilisé dans l'expérience	$124^{gr},26$,
Pression F, sensiblement constante, sous laquelle la volatilisation s'est effectuée	131^{mm},
Température T d'ébullition sous la pression F	$+0^{\circ},50$.

	TEMPS EXPRIMÉ EN MINUTES.	TEMPÉRATURES du calorimètre en divisions de l'échelle arbitraire.		TEMPÉRATURES de l'air ambiant.	
en 10' = 0D,68	0'	10°00 { 263D32		11°,67 { 11°,80	
en 1' = 0D,068	10	10°,02 = 264,00	132D,0	11,55	5°,77
	11		256,0		11,60
	12		236,5		11,65
	13		222,5		11,65
	14		210,3		11,60
	15		200,0		11,60
	16		190,7		11,55
	17		182,6		11,55
	18		175,3		11,50
	19		168,5		11,45
	20		162,3		11,45
	21		156,6		11,45
	22		151,5		11,45
	23		148,5		11,45
	24		148,75		11,50
	25		149,15		11,50
en 10' = 5°,00	26	4°,12 = 149,45	74,72	11,50	5,75
		4°,19	2965,92	11°,52	184,47
en 1' = 0°,300	36	152,45	2965,92 / 16 = 185D38 = 6°02	11,55	184,47 / 16 = 11°,63

Nous déduirons de ce tableau :

$$\theta = 264^{D},00$$
$$\theta' = 149^{D},45$$
$$\theta - \theta' = 114^{D},55$$

$\theta - \theta'$ est trop faible de la quantité de chaleur que le calorimètre a prise à l'air extérieur entre la dixième et la vingt-

sixième minute ; cette correction est représentée par la formule

$$\Delta\theta = A(\theta - t) + K,$$

dont les constantes A et K sont déterminées par les deux équations qui se rapportent aux périodes initiale et finale :

$$0{,}068 = A(11{,}67 - 10{,}00) + K,$$
$$0{,}300 = A(11{,}52 - 4{,}19) + K;$$

d'où

$$A = 0^{\circ}{,}0410, \qquad K = -\,0^{\circ}{,}0005.$$

La correction totale devient

$$\Delta\theta = 3^{\circ}{,}643,$$

et l'abaissement τ de température, produit uniquement par la vaporisation de la substance, est

$$\tau = 6^{\circ}{,}1011,$$

après correction faite pour la portion de la tige du thermomètre qui ne plonge pas dans l'eau du calorimètre, et qui est à la température ambiante.

Le sulfure de carbone s'est volatilisé totalement pendant l'expérienc_ ; ainsi on a

$$P = 124^{gr}{,}26,$$
$$P' = 0.$$

La quantité de chaleur que l'unité de poids du sulfure de carbone abandonne quand il descend de la température θ à 0^{0} est donnée par la formule

$$q = A\theta + B\theta^2,$$

dans laquelle

$$\text{Log } A = \bar{1}{,}3714961 \qquad \text{Log } B = \bar{5}{,}9112397.$$

On en déduit

$$q = 2{,}365;$$

par suite

$$Pq = 293{,}87, \qquad M\tau + Pq = 11243{,}07;$$

d'où

$$X' = \frac{M\tau}{P} + q = 90,479.$$

La valeur de X' doit être diminuée de la quantité de chaleur y, que la vapeur du sulfure de carbone prend au calorimètre quand elle s'élève de $+0^{\circ},50$, température d'ébullition sous la pression de 131^{mm}, à $7^{\circ},07$, température moyenne du calorimètre pendant la distillation.

La chaleur spécifique, supposée constante, de la vapeur du sulfure de carbone est 0,157 (page 185).

On a donc

$$y = 0,157 . 6^{\circ},57 = 1,031;$$

par suite

$$X = 89,448.$$

X exprime la chaleur totale que prend l'unité de poids du sulfure de carbone à la température de 0° pour se réduire en vapeur à saturation, à la température $+0^{\circ},50$ et sous la pression de 131^{mm}.

Nous avons supposé dans ce calcul que le liquide bouillait dans la boîte A du calorimètre exactement sous la pression de 131^{mm} indiquée par le manomètre, et par suite que sa température se maintenait à $0^{\circ},50$. D'après ce que nous avons dit (page 784), la force élastique serait plus grande dans la boîte A, et le liquide serait à une température notablement supérieure à $+0^{\circ},50$. De là résulte que la correction y que nous retranchons de X' est trop forte; par suite X est un peu trop faible. Enfin, la chaleur totale X se rapporterait à une température d'ébullition notablement supérieure à $+0^{\circ},50$. Ces deux effets se compensent en partie, et il est probable que l'erreur provenant de cette cause est très-petite.

Dans l'expérience dont nous venons de donner les élé-

ments, la substance placée dans la boîte A du calorimètre s'était vaporisée totalement. Mais souvent on ne pousse pas l'expérience aussi loin; la distillation s'arrête quelquefois sous la pression F que l'on maintient constante, parce que la température du calorimètre descend jusqu'à être égale, ou très-peu supérieure, à celle pour laquelle la vapeur de la substance fait équilibre à la pression F. Lorsque ce cas se présente, et on le reconnaît à la lenteur de la marche descendante du thermomètre, il est préférable d'arrêter complétement la distillation en ouvrant très-peu le robinet r'. L'air qui rentre dans l'appareil élève assez la pression pour que la distillation ne soit plus possible.

A la fin de l'expérience, le calorimètre renferme alors une portion de la substance, et il faut la déterminer exactement afin de connaître celle qui s'est véritablement volatilisée. On enlève l'eau du calorimètre, on sèche l'intérieur aussi complétement que possible avec du papier buvard, et à l'aide d'un soufflet à bec recourbé, que l'on peut engager entre les boîtes intérieures. On prend la tare du calorimètre sur la balance. On fait écouler le liquide contenu dans la boîte A, enfin on sèche complétement l'intérieur des boîtes à l'aide d'un courant d'air. Le calorimètre est placé sur la balance; les poids qu'il faut ajouter pour rétablir l'équilibre représentent le poids de la substance qui restait dans le calorimètre. Ce dernier poids doit cependant subir une correction importante.

A la dernière pesée, l'appareil est plein d'air atmosphérique identique à l'air ambiant; il n'y a donc pas de correction à faire pour la perte de poids par la pesée dans l'air. Mais, à la première pesée, le système des boîtes renferme un

volume v de liquide et un volume $V - v$ d'air saturé de la vapeur de la substance volatile pour la température ambiante t, à laquelle la pesée se fait. Soient H la hauteur du baromètre, f la force élastique de la vapeur à la température t, d la densité de cette vapeur par rapport à l'air dans les mêmes conditions de température et de pression.

Le poids de l'air qui remplit l'appareil à la seconde pesée est

$$V.0^{gr},001293 \cdot \frac{H}{760} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t}.$$

A la première pesée, la substance liquide occupe un espace qui, rempli d'air extérieur, pèserait

$$v.0^{gr},001293 \cdot \frac{H}{760} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t},$$

de plus, un volume $V - v$ d'air sous une pression $H - f$ qui pèserait

$$(V - v).0^{gr},001293 \cdot \frac{H - f}{760} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t},$$

enfin un volume $V - v$ de vapeur sous la pression f qui pèserait

$$(V - v).0^{gr},001293.d \cdot \frac{f}{760} \cdot \frac{1}{1 + \alpha t}.$$

On déduira facilement de ces éléments la correction qu'il faut faire au poids trouvé pour la substance restée dans le calorimètre.

Ce poids ainsi corrigé P' doit être retranché, en entier, du poids P de la substance que l'on a placée primitivement dans le calorimètre, lorsque toutefois on aura fait subir au poids P le même genre de correction pour la perte de poids de la pesée dans l'air. Car les causes d'erreur dans les pesées

venant de ce fait sont évidemment les mêmes dans les deux pesées, et elles ne sont pas négligeables quand on opère sur des substances très-volatiles.

Il reste néanmoins toujours un peu d'incertitude sur l'évaluation précise de la substance évaporée, et, pour que l'erreur qui en résulte soit très-petite, il faut dans chaque expérience en évaporer des quantités assez considérables.

Pour éviter les petites incertitudes qui peuvent rester sur l'évaluation du poids du liquide évaporé dans le calorimètre, j'ai essayé une autre disposition qui me paraissait d'abord présenter des avantages, mais à laquelle j'ai ensuite renoncé. Le liquide n'est plus placé immédiatement dans la boîte A du calorimètre; on le renferme dans une grosse pipette en verre représentée par la figure 24, planche III. La pipette *ab* est terminée en bas par un tube capillaire deux fois recourbé *bcde*; sa tubulure supérieure porte un robinet *r*. On remplit cette pipette de liquide par aspiration, on en prend la tare sur la balance, puis on ajuste, à l'aide d'un bouchon *p*, le tube *de* dans la tubulure *mn* du calorimètre, qui est tout disposé pour l'expérience. Aussitôt que l'on ouvre le robinet R qui fait communiquer les boîtes du calorimètre avec le grand réservoir dans lequel on a fait le vide, le liquide de la pipette s'écoule dans la boîte A du calorimètre, et s'y vaporise à mesure qu'il y arrive. Le tube *de* doit avoir une section assez petite pour que le liquide ne passe pas trop vite dans le calorimètre. Lorsque le niveau du liquide arrive vers le bas du tube *ab*, on ferme le robinet *r*, et l'écoulement s'achève par la seule élasticité de l'air contenu en *ab*. A la fin de l'expérience on détache la pipette, on la replace sur la balance; le

poids que l'on est obligé d'ajouter pour rétablir l'équilibre représente celui du liquide qui s'est volatilisé dans le calorimètre.

Pour déterminer les chaleurs latentes de vaporisation sous de faibles pressions, j'ai employé souvent un autre appareil plus compliqué que celui que je viens de décrire, et qui avait été conçu pour d'autres recherches. Il se compose de deux calorimètres accolés ABCD, HIKL; la figure 10, planche II, montre une section horizontale de ce système, et la figure 9 en représente une coupe verticale.

Le premier calorimètre ABCD, dans lequel le liquide se vaporise, est composé presque exactement comme celui de la figure 22, planche III, que j'ai décrit en détail, page 779; les différences essentielles se reconnaissent par la comparaison des figures. On peut placer dans la boîte inférieure de ce calorimètre, avant l'expérience, la quantité totale de liquide que l'on veut vaporiser, ou bien y faire arriver ce liquide, pendant l'expérience, d'une manière continue et réglée. Dans ce dernier cas, le liquide arrive, avec une température connue, par un tube métallique étroit qui est engagé dans la tubulure E du calorimètre ABCD, et qui se termine par un ajutage à petit orifice que l'on peut changer à volonté pour régler le débit du liquide. Il est lancé dans la boîte inférieure suivant une direction tangentielle à la paroi cylindrique de la boîte, et coule ensuite sur le fond en suivant une spirale formée par une lame mince de laiton. Le liquide se vaporise ainsi à mesure qu'il arrive; la vapeur parcourt, successivement, les boîtes supérieures qui sont également munies intérieurement de spirales en laiton mince; enfin elle s'échappe par la tubulure horizon-

tale F de la boîte supérieure, pour se rendre dans le second calorimètre.

Le second calorimètre HIKL, de capacité moindre que le premier, contient un vase cylindrique annulaire en laiton *hikl*, garni intérieurement d'une lame mince en laiton, tournée en hélice. Cette boîte annulaire est munie d'une tubulure supérieure G, dans laquelle la tubulure F du premier calorimètre s'engage à frottement; la fermeture est rendue hermétique par un peu de mastic à la résine. La même boîte annulaire porte en bas une large tubulure Q, qui amène la vapeur, après sa circulation héliçoïdale dans la boîte, par un large tube T, dans un récipient V plongé dans un mélange réfrigérant, où la plus grande partie de la vapeur se condense. Un robinet R, à large ouverture, est placé sur le tube T. Enfin, le récipient V communique par un large tube avec un grand réservoir W, dans lequel on maintient l'air avec l'élasticité que l'on veut.

L'eau contenue dans le calorimètre ABCD est constamment agitée par l'agitateur *qpmn*; celle du calorimètre HIKL est remuée par l'agitateur *hfeg*. Les tiges *qp*, *hf* des deux agitateurs sont fixées, au-dessus des calorimètres, sur un même bras horizontal *rs* qui reçoit de la machine un mouvement régulier de va-et-vient.

Enfin, pour préserver les calorimètres du contact direct de l'air ambiant, on a disposé le système dans un vase cylindrique en laiton, à section elliptique. Le couvercle de ce vase est percé des ouvertures nécessaires au jeu des agitateurs, et il porte les deux tubulures dans lesquelles on fixe les thermomètres qui indiquent les températures de chaque calorimètre.

Pour faire comprendre plus facilement le jeu de l'appareil, je supposerai que l'on s'en sert pour déterminer la chaleur latente de vaporisation du sulfure de carbone sous faible pression.

On a placé, immédiatement, dans la boîte inférieure du calorimètre ABCD la quantité de sulfure de carbone que l'on veut volatiliser, et l'on en a déterminé exactement le poids. On met en place ce calorimètre, et l'on ajuste sa tubulure F dans la tubulure G du second calorimètre; la tubulure E du premier est fermée par un bouchon imprégné de cire fondue. On verse dans chaque calorimètre une quantité d'eau exactement connue, et cette eau a primitivement la même température pour chacun.

Le robinet R étant fermé, on a fait le vide dans le grand réservoir à air W, afin d'y établir la faible pression sous laquelle on veut opérer. On met les agitateurs en mouvement, et quand le sulfure de carbone placé dans la boîte inférieure du premier calorimètre est en équilibre de température avec l'eau qui l'environne, on observe la marche des thermomètres des deux calorimètres pendant dix minutes. Cette observation donne les éléments de la période initiale, lesquels sont nécessaires pour calculer l'effet des causes extérieures qui troublent l'expérience réelle.

On ouvre alors le robinet R, d'abord doucement pour ne pas produire une ébullition trop violente du sulfure de carbone; on l'ouvre complétement après quelques instants.

On peut admettre que, pendant tout le cours d'une expérience, la force élastique du gaz ou de la vapeur dans la boîte annulaire du second calorimètre est sensiblement la même que celle de l'air dans le grand réservoir, car la com-

munication se fait par des tubes de grande section, et aucun obstacle n'existe sur le parcours. Mais il n'en est pas de même pour la vapeur qui se trouve dans les boîtes du premier calorimètre. Cette vapeur ne peut passer du premier calorimètre dans le second que par l'orifice, très-petit, ménagé à l'extrémité de la tubulure F; elle a donc nécessairement dans le calorimètre ABCD une force élastique très-supérieure à celle qu'elle possède dans le calorimètre HIKL. Il est nécessaire de connaître exactement ces deux forces élastiques. Je me sers pour cela d'un manomètre barométrique, composé d'une seule cuve à mercure, dans laquelle plongent :

1° Un baromètre;

2° Un tube T ouvert aux deux bouts, dont l'orifice supérieur communique avec le grand réservoir à air; la différence de hauteur du mercure dans le baromètre et dans le tube T représente la force élastique de l'air dans le grand réservoir, par suite celle de la vapeur dans la boîte annulaire du second calorimètre;

3° Un tube T', également ouvert aux deux bouts et qui, par l'intermédiaire d'un tube capillaire *ij* soudé sur la tubulure F, communique avec l'intérieur des boîtes du premier calorimètre. Ainsi la force élastique de la vapeur de sulfure de carbone dans le calorimètre ABCD est mesurée par la différence des niveaux du mercure dans le baromètre et dans le tube T'. Par suite on connaît aussi, à chaque moment, la détente que la vapeur subit en passant du premier calorimètre dans le second.

Il est facile, à l'aide de la machine pneumatique, de rendre la pression absolument constante dans le grand réser-

voir à air; mais il est plus simple de se servir pour cela d'un second réservoir dans lequel on a fait préalablement un vide complet, et qui communique avec le premier par un tube muni de la vis régulatrice (figure 9, planche I). La force élastique de la vapeur dans le premier calorimètre change seule alors avec la vitesse de la vaporisation, par conséquent elle diminue à mesure que la température du calorimètre baisse.

L'eau est primitivement à la même température dans les deux calorimètres, mais elle baisse rapidement dans le premier par suite de la vaporisation du sulfure de carbone. A chaque instant, la vapeur sort du premier calorimètre en équilibre de température avec l'eau qu'il contient, mais elle se détend au sortir de l'orifice capillaire de la tubulure F, et elle sort finalement du second calorimètre à la température indiquée par le thermomètre qui y plonge. Ainsi la vapeur prend de la chaleur au second calorimètre pour se mettre en équilibre de température avec lui, et peut produire, en outre, une variation de la température par le fait de sa détente. Le second calorimètre peut donc servir à mesurer cette *chaleur spécifique spéciale*, avec détente, de la vapeur; et c'est principalement pour cet usage qu'il a été ajouté à l'appareil.

Pendant la vaporisation du sulfure de carbone, on observe les thermomètres de minute en minute, et l'on inscrit les forces élastiques; on reconnaît facilement le moment où le sulfure de carbone liquide a complétement disparu, parce que les deux manomètres prennent alors subitement le même niveau. On observe encore pendant quelques minutes,

de minute en minute; enfin on procède à l'observation des dix minutes de la période finale.

En résumé, l'appareil ainsi disposé permet d'obtenir :

1° Par le premier calorimètre, la chaleur totale de la vaporisation du sulfure de carbone sous une pression *connue;*

2° Par le second calorimètre, la chaleur absorbée par la vapeur du sulfure de carbone quand elle se détend depuis la force élastique qui existe dans le premier calorimètre jusqu'à celle du second calorimètre.

Je ne parlerai pas ici des résultats obtenus sur le second calorimètre; ils trouveront leur place dans un prochain Mémoire, où je réunirai toutes les expériences que j'ai faites sur la détente des gaz et des vapeurs; je me bornerai pour le moment à transcrire les résultats que j'ai déduits des observations faites sur le premier calorimètre pour les chaleurs latentes de vaporisation du sulfure de carbone et de l'éther. Le calcul se fait comme je l'ai déjà dit (page 782), car la détente que la vapeur subit au sortir de la tubulure F n'exerce aucune influence sur le calorimètre ABCD.

Sulfure de carbone.

Le sulfure de carbone est facile à obtenir à l'état de pureté, et la distillation se fait régulièrement sous les diverses pressions dans le grand appareil que j'ai décrit page 763. J'ai donné (page 776) tous les éléments fournis par une des expériences exécutées sur le sulfure de carbone. Il serait impossible de transcrire chaque expérience partielle avec les mêmes détails; je me bornerai à indiquer les éléments les plus importants, ceux qui pourraient présenter un intérêt dans un examen ultérieur de la question. Dans chaque tableau d'expériences faites avec le grand appareil à distillation extérieure, je représenterai par

P le poids de la substance volatilisée, recueillie dans le calorimètre;

F la force élastique de la vapeur, c'est-à-dire la pression sous laquelle l'ébullition s'est effectuée;

T la température d'ébullition sous la pression F;

θ la température du calorimètre, au moment où la vapeur commence à passer dans le calorimètre;

θ' la température finale du calorimètre; la vapeur n'arrive plus depuis longtemps dans le calorimètre, et le liquide condensé s'est mis sensiblement en équilibre avec l'eau ambiante;

A et K les coefficients de la formule de correction (page 777), déduits des observations pendant les dix minutes initiales et pendant les dix minutes finales;

τ l'élévation de température du calorimètre par le fait seul de la condensation de la vapeur, c'est-à-dire $(\theta' - \theta)$ corrigé des perturbations extérieures;

λ la quantité de chaleur abandonnée par l'unité de poids de la vapeur distillant

sous la pression F, quand elle se condense à l'état liquide et que le liquide descend à la température θ';

X la chaleur totale de la vapeur, c'est-à-dire celle que l'unité de poids abandonnerait dans les mêmes circonstances si le liquide descendait à 0°.

La quantité de chaleur que le sulfure de carbone abandonne quand il descend de la température t à 0° est exprimée par la formule

$$Q = At + Bt^2 \qquad \text{(page 275)}$$

dans laquelle

$$\text{Log } A = \bar{1},3714961,$$
$$\text{Log } B = \bar{5},9112397.$$

Chaleur spécifique de la vapeur de sulfure de carbone, 0,1570 (page 185).

PREMIÈRE SÉRIE (juin 1856).

Ébullition sous la pression de l'atmosphère.

	I	II	III	IV
P	373gr,325	416,05	472,86	414,13
F	758mm,90	759,02	758,42	763,12
θ	17°,28	17,98	18,29	18,03
θ'	22°,44	23,76	24,65	24,04
A	0°,0533	0,0487	0,0443	0,0433
K	0°,168	0,171	0,197	0,215
τ	4°,8401	6,3841	6,1136	6,7720
λ	91°,304	91,118	91,033	91,506
X	96,805	96,810	96,725	97,198

On déduit de ces expériences comme moyennes

$$X = 96,884$$
$$F = 759^{mm},86$$
$$T = 46°,63$$

DEUXIÈME SÉRIE (juin 1856).

Sous la pression de l'atmosphère.

	I	II	III	IV	V	VI
P	$494^{gr},100$	532,39	511,480	480,810	498,21	483,39
F	$761^{mm},10$	757,35	757,20	758,10	760,25	755,43
θ	$17^{o},89$	17,40	17,54	18,23	17,50	18,14
θ'	$24^{o},48$	24,50	24,38	24,64	24,22	24,03
A	$0^{D},0471$	0,0423	0,0419	0,0481	0,0461	0,0423
K	$0^{D},228$	0,216	0,221	0,218	0,205	0,192
τ	$6^{o},4003$	6,8628	6,6101	6,1847	6,4573	6,2187
λ	91,205	90,762	90,995	90,569	91,258	90,581
X	96,992	96,549	96,782	96,420	97,013	96,420

Moyennes : $X = 96,700$
$F = 758^{mm},24$
$T = 46^{o},60$

Cette valeur de X coïncide sensiblement avec celle qui a été donnée par la première série.

TROISIÈME SÉRIE (juin 1856).

	I	II
P	$542^{gr},08$	490,53
F	$1808^{mm},00$	1806,4
θ	$18^{o},50$	17,65
θ'	$26^{o},22$	24,80
A	$0^{D},0509$	0,0434
K	$0^{D},555$	0,568
τ	$7^{o},1597$	6,4628
λ	92,996	99,766
X	99,215	98,650

Moyennes : $X = 98,932$
$F = 1807^{mm},2$
$T = 75^{o},6$

QUATRIÈME SÉRIE (juin 1856).

	I	II	III	IV
p	539^{gr},912	501,200	543,02	539,795
F	2816^{mm},45	2803,55	2792,44	2844,34
t	17°,29	17,35	17,81	17,35
θ'	25°,43	24,92	25,84	25,35
A	0,0140	0,0369	0,0336	0,0469
K	0$^{''}$,770	0,776	0,783	0,768
τ	7°,1482	6,0794	7,1866	7,1839
λ	93,220	92,429	93,184	93,705
X	99,223	98,361	99,332	99,732

Moyennes :

$X = 99,162$
$F = 2814^{mm},20$
$T = 93^{\circ},0$

CINQUIÈME SÉRIE (juin 1856).

	I	II	III	IV
p	462^{gr},817	439,600	508,055	520,69
F	3750^{mm},1	3697,1	3770,5	3723,66
t	17°,93	17,91	16,97	16,86
θ'	25°,10	24,74	24,72	24,73
A	0$^{''}$,0431	0,0350	0,0462	0,0432
K	0$^{''}$,867	0,871	0,910	0,901
τ	6°,2622	6,8770	6,8688	6,9980
λ	95,268	94,131	95,193	94,638
X	101,056	99,019?	100,981	100,426

Moyennes :

$X = 100,595$
$F = 3732^{mm},84$
$T = 101^{\circ}.8$

SIXIÈME SÉRIE (juillet 1856).

	I	II	III	IV
P	$503^{gr},45$	551,175	516,250	476,076
F	$4404^{mm},15$	4391,2	4274,50	4267,3
θ	$20^{o},07$	17,36	19,54	17,82
θ'	$27^{o},68$	25,75	27,45	25,27
A	$0^{o},0508$	0,0503	0,0404	0,0460
K	$0^{o},938$	1,007	0,958	0,969
τ	$6^{o},7474$	7,3611	6,9847	6,4544
λ	94,365	94,034	94,943	95,459
X	100,416	100,205	101,353	101,534

Moyennes : $X = 100,877$
$F = 4334^{mm},29$
$T = 111^{o},8$

SEPTIÈME SÉRIE (juillet 1856).

	I	II	III	IV	V
P	$518^{gr},985$	424,310	518,05	486,830	498,915
F	$5377^{mm},9$	5361,9	5621,75	5590,33	5530,64
θ	$18^{o},72$	18,58	18,29	18,51	20,82
θ'	$26^{o},91$	25,48	26,48	26,28	28,79
A	$1^{o},0442$	0,0373	0,0592	0,0411	0,0464
K	$0^{o},073$	1,008	1,150	1,050	0,963
τ	$7^{o},0525$	5,7369	6,9939	6,6031	6,7100
λ	95,680	95,198	95,057	95,500	94,697
X	102,042	101,215	101,315	101,710	101,506

Moyennes : $X = 101,557$
$F = 5496^{mm},5$
$T = 123^{o},3$

HUITIÈME SÉRIE (juillet 1856).

	I	II	III	IV	V	VI	VII
P	$502^{\mathrm{gr}},800$	495,280	502,325	485,06	515,480	523,12	572,125
F	$8022^{\mathrm{mm}},52$	8070,07	7702,03	7809,23	8204,13	7923,23	7848,72
θ	$21^{\circ},23$	19,97	18,98	19,34	20,25	19,99	20,50
θ'	$30^{\circ},26$	28,20	27,24	27,40	28,07	28,54	29,73
A	$0^{\circ},0336$	0,0387	0,0400	0,0463	0,0357	0,0427	0,0524
K	$1^{\circ},315$	1,307	1,309	1,279	1,305	1,274	1,187
τ	$7^{\circ},5948$	6,7645	6,8233	6,6471	6,9998	7,0842	7,7865
λ	95,016	96,165	95,641	96,488	95,611	95,351	95,827
X	102,176	102,825	102,071	102,958	102,397	102,095	102,842

Moyennes :

$$X = 102,480$$
$$F = 7940^{\mathrm{mm}},0$$
$$T = 142^{\circ},8$$

Les séries suivantes ont été faites par vaporisation du sulfure de carbone dans le calorimètre; elles donnent donc les chaleurs totales de vaporisation sous de très-faibles pressions. Les séries 9 et 10 ont été faites avec le calorimètre décrit (page 779); on a employé l'appareil à deux calorimètres décrit page 791 pour les séries XI, XII et XIII.

NEUVIÈME SÉRIE (avril 1853).

	I	II	III	IV	V	VI
P	67gr,240	128,80	119,62	124,26	110,45	110,80
F	123mm,0	128,0	123,0	131,0	125	127
T	— 0°,90	+ 0,10	— 0,90	+ 0,50	— 0,40	0
Log M	3,2501098	3,2501098	3,2501098	3,2501098	3,2653092	3,2653420
θ	10°,72	11,16	10,38	10,02	7,72	7,78
θ'	7°,49	5,03	4,67	4,12	2,97	2,94
D	5'	11	10	13	9	11
A	0°,0451	0,0463	0,0442	0,0410	0,0546	0,0488
K	— 0°,0182	— 0,0302	— 0,0238	— 0,0005	0,0396	0,1107
τ	3,3299	6,3623	5,9237	6,1556	5,2830	5,3387
λ	88,087	87,865	88,084	88,115	88,110	88,764
Q	2,530	2,635	2,451	2,365	1,821	1,835
X'	90,617	90,500	90,535	90,479	89,931	90,598
y	1,568	1,279	1,321	1,031	0,901	0,841
X	89,049	89,221	89,214	89,448	89,030	89,757

Thermomètre n° 28.

Moyennes :

$X' = 90,443$
$X = 89,286$
$F = 126^{mm},0$
$T = -\ 0^{\circ},25$

DIXIÈME SÉRIE (septembre 1853).

	I	II
P	$137^{gr},18$	105,73
F	$188^{mm},3$	189
T	$8^{o},7$	8,7
Log M	3,2644589	3,2645324
θ	$18^{o},36$	18,33
θ'	$12^{o},07$	13,36
D	10'	7
A	$0^{o},0528$	0,0513
K	$0^{o},0209$	0,0366
τ	$6^{o},4546$	4,9651
λ	86,504	86,349
Q	4,345	4,340
X'	90,849	90,681
y	1,022	1,121
X	89,827	89,568

Thermomètre n° 28.

Moyennes:

X' = 90,766
X = 89,697
F = $188^{mm},7$
T = $8^{o},7$

ONZIÈME SÉRIE (octobre 1858).

	I	II	III	IV	V
P	$132^{gr},53$	130,35	133,25	130,46	130,25
F	$253^{mm},7$	236,6	225,7	256,7	238,0
T	$15^{\circ},9$	14,15	13,1	16,2	14,3
Log M	3,3774611	3,3774360	3,3775845	3,3774486	3,3772313
θ	$25^{\circ},62$	25,86	23,04	25,60	26,31
θ'	$20^{\circ},70$	21,05	18,12	20,64	21,31
D	18′	19	21	18	21
A	$0'',0369$	0,0417	0,0404	0,0498	0,0174
K	$-0'',0074$	$-0,00378$	$-0,0410$	$-0,0510$	$-0,0829$
ε	$4^{\circ},7794$	4,6925	4,8016	4,7003	4,6883
λ	86,005	85,847	85,963	85,910	85,796
Q	6,077	6,138	5,463	6,073	6,245
X′	92,082	91,983	91,423	91,983	92,041
y	1,138	1,460	1,162	1,083	1,491
X	90,944	90,525	90,261	90,900	90,550

Thermomètre n° 25.

Moyennes :

$$X' = 91,902$$
$$X = 90,636$$
$$F = 242^{mm},$$
$$T = 14^{\circ},75$$

DOUZIÈME SÉRIE (août 1858).

	I	II	III	IV
P	134,93	128,95	133,65	134,41
F	295,0	319,0	329,7	324,4
T	19,7	21,8	22,6	22,2
Log M	3,3764140	3,3763560	3,3759312	3,3759312
θ	33,49	34,22	38,24	37,83
θ'	28,05	28,81	32,33	31,95
D	17'	16	15	16
A	0,0580	0,0672	0,0767	0,0845
K	— 0,2423	— 0,3203	— 0,4889	— 0,2926
τ	4,8187	4,6126	4,7268	4,8335
λ	84,964	85,091	84,049	85,459
Q	7,982	8,145	9,114	9,013
X'	92,946	93,236	93,164	94,472
y	1,744	1,522	2,010	2,010
X	91,202	91,714	91,154	92,462

Thermomètre n° 25.

Moyennes :

$X' = 93,454$

$X = 91,634$

$F = 317^{mm},0$

$T = 21^{\circ},6$

TREIZIÈME SÉRIE (août 1858).

	I	II	III
P	131^{gr},90	131,70	133,75
F	340^{mm},7	353,3	338,4
T	24°,0	24,44	23,3
Log M	3,3572298	3,3760155	3,3757174
θ	37°,21	37,50	38,12
θ'	31°,52	31,93	32,31
D	16'	14	15
A	0",0685	0,0665	0,0702
K	— 0,3760	— 0,3325	— 0,4045
τ	4°,6848	4,6932	4,7708
λ	84,438	84,703	84,727
Q	8,864	8,932	9,085
X'	93,302	93,635	93,812
y	1,633	1,633	1,868
X	91,669	92,002	91,944

Thermomètre n° 28.

Moyennes :

$$X' = 93,583$$
$$X = 91,872$$
$$F = 344^{mm},$$
$$T = 23^{\circ},9$$

J'ai réuni, dans une même série, les expériences qui ont été faites dans des circonstances peu différentes, afin de pouvoir en prendre les moyennes. Mais je dois faire remarquer que ces conditions varient souvent assez dans une même série, pour produire les différences que l'on remarque entre les résultats des expériences individuelles, de sorte que ces différences ne doivent pas être attribuées toujours aux er-

reurs d'observation. Le tableau suivant renferme l'ensemble des moyennes de chaque série.

Pression sous laquelle l'ébullition a lieu.	Température d'ébullition.	Chaleur totale de vaporisation.
F	T	X
mm	°	
126,0	— 0,25	89,29
188,7	+ 8,70	89,70
242,0	14,75	90,64
317,0	21,60	91,63
344,0	23,90	91,87
759,0	46,60	96,80
1807,2	75,6	98,93
2814,2	93,0	99,16
3732,8	101,8	100,59
4334,3	111,8	100,88
5496,5	123,3	101,56
7940,0	142,8	102,48

La chaleur totale de vaporisation du sulfure de carbone augmente donc rapidement avec la pression, et avec la température sous lesquelles l'ébullition a lieu ; l'accroissement est proportionnellement plus grand que celui que j'ai reconnu pour l'eau. Pour reconnaître plus facilement la loi de cet accroissement, j'ai construit une courbe graphique dont les abscisses sont les températures d'ébullition, et dont les ordonnées représentent les chaleurs totales de vaporisation. Cette courbe n'est pas une ligne droite comme je l'ai admis, *approximativement*, pour l'eau ; sa courbure est très-prononcée, et elle tourne sa concavité vers l'axe des températures. J'ai cherché à représenter cette courbe par une formule parabolique

$$X = A + BT + CT^2,$$

en admettant les données suivantes pour calculer les constantes :

T	X
0°	90,00
70	98,20
140	102,36

d'où l'on déduit

$$A = 90{,}0, \qquad B = +\ 0{,}14601, \qquad C = -\ 0{,}0004123.$$

A l'aide de cette formule on calcule les valeurs suivantes de X pour les différentes températures d'ébullition, de 10° en 10°, à partir de 0° :

T	F	X	Différences.
°	mm		
0	127,9	90,00	
10	198,5	91,42	1,42
20	298,0	92,75	1,33
30	434,6	94,01	1,26
40	617,5	95,18	1,17
50	857,1	96,27	1,09
60	1164,5	97,28	1,01
70	1552,1	98,20	0,92
80	2032,5	99,04	0,84
90	2619,1	99,80	0,76
100	3325,1	100,48	0,68
110	4164,1	101,07	0,59
120	5148,8	101,58	0,51
130	6291,6	102,01	0,43
140	7604,0	102,36	0,35

La courbe construite d'après cette formule représente les observations d'une manière très-satisfaisante; on ne trouve un écart sensible que pour les expériences de vaporisation sous de

très-faibles pressions, lesquelles donnent des points sensiblement au-dessous de la courbe théorique; mais j'attribue ces différences aux incertitudes qui restent toujours sur les températures d'ébullition dans l'intérieur du calorimètre, ainsi que je l'ai dit (page 784).

L'accroissement que la chaleur totale de vaporisation du sulfure de carbone reçoit, pour une même élévation de la température d'ébullition, diminue rapidement à mesure que cette température s'élève; ainsi lorsque la température d'ébullition varie de 130° à 140°, la force élastique de la vapeur passe de 6292^{mm} à 7604^{mm}, tandis que la chaleur totale de vaporisation ne change que de 102,01 à 102,36. On peut en conclure que lorsque l'ébullition se fait sous des pressions encore plus grandes, la chaleur totale de vaporisation ne subit que des accroissements insensibles.

Alcool.

Pour purifier l'alcool très-concentré du commerce, on l'a distillé plusieurs fois sur de la chaux vive en poudre; puis on l'a fait digérer, pendant plusieurs jours, sur de la chaux vive, dans de grands flacons que l'on agitait fréquemment. L'alcool a été ensuite simplement décanté au-dessus du dépôt de chaux, puis distillé.

La quantité de chaleur que l'unité de poids d'alcool prend pour élever sa température de 0° à t° est représentée par la formule (page 271):

$$Q = At + Bt^2 + Ct^3,$$

dans laquelle

$$\text{Log } A = \bar{1},7384166$$
$$\text{Log } B = \bar{3},0499296$$
$$\text{Log } C = \bar{6},3436027$$

La chaleur spécifique de la vapeur d'alcool est 0,4534 (page 183).

PREMIÈRE SÉRIE (mai 1856).

Sous la pression ordinaire de l'atmosphère.

	I	II	III	IV
P	289gr,45	318,78	304,51	294,44
F	747mm,04	750,44	749,35	750,95
θ	17°,34	16,28	16,69	19,18
θ'	28°,00	28,01	27,90	30,01
A	0,0438	0,0462	0,0472	0,0578
K	0,540	0,579	0,558	0,531
τ	10°,2413	11,1971	10,7319	10,6078
λ	249,12	247,32	248,15	251,27
X	265,378	263,580	264,354	268,765

Moyennes :

$$X = 265,519$$
$$F = 749^{mm},44$$
$$T = 77°,95$$

DEUXIÈME SÉRIE (mai 1856).

	I	II	III
P	$236^{gr.},80$	296,56	276,35
F	$396^{mm},66$	423,24	372,32
θ	$21^{\circ},11$	18,84	19,41
θ'	29,69	29,58	29,38
A	$0^{»},0558$	0,0540	0,0535
K	$0^{»},291$	0,3397	0,328
τ	$8^{\circ},3370$	10,3050	9,7160
λ	247,89	247,64	247,55
X	264,456	264,874	264,662

Moyennes :

$$X = 264,664$$
$$F = 397^{mm},40$$
$$T = 62^{\circ},86$$

TROISIÈME SÉRIE (mai 1856).

	I	II	III
P	$316^{gr.},90$	303,85	303,59
F	$130^{mm},0$	85,0	83,0
θ	$17^{\circ},50$	16,77	17,34
θ'	$28^{\circ},41$	27,10	27,74
A	$0^{»},0492$	0,0491	0,0448
K	$0^{»},165$	0,118	0,079
τ	$10^{\circ},9858$	10,4649	10,4735
λ	244,09	242,50	242,98
X	260,605	258,210	259,081

Moyennes :

$$X = 259,300$$
$$F = 99^{mm},3$$
$$T = 33^{\circ},1$$

QUATRIÈME SÉRIE (mai 1856).

	I	II	III
P	$280^{gr.},41$	296,110	338,67
F	$1893^{mm},78$	1978,49	1865,21
θ	$18^{\circ},99$	18,49	16,63
θ'	$30^{\circ},05$	30,06	29,55
A	$0^{p},0524$	0,0523	0,0582
K	$0^{p},760$	0,783	0,810
τ	$1\ ^{\circ},0106$	10,5806	12,2350
λ	251,37	251,590	254,37
X	268,901	269,130	271,586

Moyennes :
$$X = 269,872$$
$$F = 1912^{mm},49$$
$$T = 104^{\circ},5$$

CINQUIÈME SÉRIE (mai 1856).

	I	II
P	$330^{gr.},90$	309,90
F	$3761^{mm},87$	3693,30
θ	$16^{\circ},83$	17,22
θ'	$29^{\circ},80$	29,47
A	$0^{p},0584$	0,0596
K	$1^{p},1562$	1,100
τ	$12^{\circ},0592$	11,3261
λ	256,72	257,33
X	273,09	274,50

Moyennes :
$$X = 274,29$$
$$F = 3727^{mm},58$$
$$T = 124^{\circ},8$$

SIXIÈME SÉRIE (juin 1856).

	I	II	III
p	284,88 gr.	300,20	303,40
F	5285,07 mm	6132,55	6527,61
θ	17,86 °	18,13	18,38
θ'	29,66 °	30,38	30,86
A	0,0603	0,0536	0,0544
K	1,273	1,176	1,206
τ	10,6683 °	11,1820	11,2833
λ	263,67	262,27	261,85
X	280,955	280,002	279,884

Moyennes :

$X = 280,280$
$F = 5315^{mm},08$
$T = 137^{o},55$

SEPTIÈME SÉRIE (juin 1856).

	I	II	III	IV
p	261,75 gr.	302,50	304,21	266,43
F	7699,01 mm	7921,25	7880,21	8320,09
θ	18,98 °	17,47	17,29	18,62
θ'	30,35	30,49	30,59	30,27
A	0,0318	0,0572	0,0547	0,0504
K	1,280	1,315	1,318	1,335
τ	10,0267 °	11,4913	11,5464	10,1661
λ	269,71	267,47	267,25	268,66
X	287,427	285,268	285,110	286,326

Moyennes :

$X = 286,033$
$F = 7955^{mm},19$
$T = 153^{o},45$

Les expériences pour déterminer les chaleurs totales de vaporisation de l'alcool sous de très-faibles pressions ont été faites avec l'appareil et par le procédé décrits page 779. Les éléments en sont donnés dans les séries suivantes :

HUITIÈME SÉRIE (avril 1853).

		II
P	47^{gr},07	53,165
F	11^{mm}	11
T	— 2°,10	— 2,10
θ	17°,28	13,54
θ'	11,20	7,24
D	11'	16
A	0°,0586	0,0442
K	— 0°,0355	— 0,0578
τ	6°,0670	6,6832
λ	229,873	230,808
Q	9,796	7,620
X'	239,669	238,428
y	7,408	5,663
X	232,261	232,765
Alcool resté dans le calorimètre	0	100^{gr},385

Thermomètre n° 28.

Moyennes :

$$X' = 239{,}048$$
$$X = 232{,}513$$
$$F = 11^{mm}{,}0$$
$$T = -\ 2^{\circ}{,}10$$

NEUVIÈME SÉRIE (avril 1853).

	I	II
P	$44^{gr},980$	52,92
F	$12^{mm},5$	15,0
T	0°	+ 2,0
θ	11,74	16,84
θ'	$6^{o},31$	10,03
D	18'	16
A	$0'',0447$	0,0570
K	$-0^{o},0482$	− 0,0440
τ	$5^{o},7986$	6,8577
λ	233,390	230,503
Q	6,582	9,538
X'	239,972	240,041
y	4,094	5,182
X	235,878	234,859
Alcool resté dans le calorimètre	$55^{gr},410$	0

Thermomètre n° 28.

Moyennes :

$X' = 240,006$
$X = 235,368$
$F = 13^{mm},75$
$T = +1^{o},0$

Le tableau suivant renferme les moyennes de toutes les séries.

T	F	X
°	mm	
− 2,10	11,0	232,51
+ 1,00	13,75	235,37
33,10	99,30	259,30
62,86	397,40	264,66
77,95	749,44	265,52
104,5	1912,49	269,87
124,8	3727,58	274,29
137,55	5315,08	280,28
153,45	7955,19	289,03

La chaleur totale de vaporisation de l'alcool augmente encore plus rapidement que celle du sulfure de carbone avec la température d'ébullition et avec la force élastique de la vapeur; mais la courbe graphique que l'on construit sur les éléments du tableau est loin de présenter la régularité et la simplicité que l'on reconnaît à celle qui a été trouvée pour le sulfure de carbone. La courbe qui passe par les points fournis par les expériences présente une inflexion vers 80°, c'est-à-dire vers la température d'ébullition de l'alcool sous la pression ordinaire de l'atmosphère. Je donne dans le tableau suivant les valeurs que j'ai relevées sur la courbe graphique :

T	F	X	Différences.
°	mm		
0	12,70	236,5	
10	24,23	244,4	7,9
20	44,46	252,0	7,6
30	78,52	258,0	6,0
40	133,69	262,0	4,0
50	219,90	264,0	2,0
60	350,21	265,0	1,0
70	541,15	265,2	0,2
80	812,91	265,2	0,0
90	1189,30	266,0	0,8
100	1697,55	267,3	1,3
110	2367,64	269,6	2,3
120	3231,73	272,5	2,9
130	4323,00	276,0	3,5
140	5674,59	280,5	4,5
150	7318,40	285,3	4,8

La sinuosité de la courbe se reconnaît facilement à la variation des différences. L'anomalie qu'elle présente peut tenir à des changements moléculaires, non permanents, que l'alcool subirait pendant l'ébullition sous de hautes pressions. D'ailleurs il est difficile d'obtenir l'alcool à l'état de pureté, et ce liquide m'a présenté des anomalies dans toutes les expériences de physique auxquelles je l'ai soumis.

Éther.

L'éther a été purifié par les procédés ordinaires. On le distillait, de temps en temps, sur la chaux vive pour qu'il ne renfermât pas d'eau ni de produits acides.

La formule à l'aide de laquelle on calcule la quantité Q de chaleur, que l'unité de poids d'éther abandonne quand il descend de t^0 à o°, est

$$Q = At + Bt^2, \qquad \text{(Page 276)}$$

dans laquelle

$$\text{Log } A = \bar{1},7234538$$
$$\text{Log } B = \bar{4},4711026$$

La chaleur spécifique de la vapeur d'éther est 0,4767 (page 180).

PREMIÈRE SÉRIE (octobre 1857).

	I	II	III	IV
P	$684^{gr},00$	442,30	479,70	453,06
F	$758^{mm},15$	757,50	757,55	757,60
θ	$13^{\circ},81$	12,87	14,23	14,21
θ'	$23^{\circ},18$	19,18	20,98	20,57
A	$0'',0381$	0,0445	0,0439	0,0476
K	$0'',179$	0,179	0,170	0,183
τ	$9^{\circ},3655$	6,1761	6,6826	6,3542
λ	96,406	98,318	98,087	98,750
X	108,828	108,572	109,313	109,756

Moyennes :

$$X = 109,117$$
$$F = 757^{mm},70$$
$$T = 34^{\circ},83$$

DEUXIÈME SÉRIE (novembre 1857).

	I	II
P	$415^{\text{gr.}},70$	440,26
F	$469^{\text{mm}},13$	468,54
θ	6°,77	6,54
θ'	12°,76	12,97
A	0°,0463	0,0429
K	0°,0560	0,0630
τ	5°,7817	6,1952
λ	97,929	97,096
X	104,727	104,006

Moyennes:

$$X = 104,366$$
$$F = 468^{\text{mm}},83$$
$$T = 21^{\circ},95$$

TROISIÈME SÉRIE (novembre 1857).

	I
P	$418^{\text{gr.}},10$
F	$386^{\text{mm}},51$
θ	7°,53
θ'	13°,32
A	0°,0417
K	0°,042
τ	5°,5926
λ	94,180
X	101,278

Ainsi l'on a :

$$X = 101,278$$
$$F = 386^{\text{mm}},51$$
$$T = 17^{\circ},15$$

QUATRIÈME SÉRIE (octobre 1857).

	I	II	III
P	$319^{gr},60$	386,7	421,25
F	$3946^{mm},44$	3823,29	3932,54
θ	$12^{o},96$	13,26	12,79
θ'	$19^{o},08$	20,33	20,55
A	0,0410	0,0410	0,0522
K	0,754	0,755	0,826
τ	$6^{o},3960$	6,3858	7,1984
λ	118,88	116,27	119,47
X	129,082	127,148	130,466

Moyennes :

$$X = 128,900$$
$$F = 3900^{mm},75$$
$$T = 90^{o},05$$

CINQUIÈME SÉRIE (octobre 1857).

	I	II
P	$395^{gr.},05$	266,53
F	$4318^{mm},79$	4244,75
θ	$13^{o},56$	12,95
θ'	$20^{o},91$	18,27
A	0,0468	0,0568
K	0,7837	0,807
τ	$6^{o},6886$	4,6062
λ	119,212	121,67
X	130,401	131,370

Moyennes :

$$X = 130,880$$
$$F = 4281^{mm},77$$
$$T = 93^{o},85$$

SIXIÈME SÉRIE (octobre 1857).

	I	II	III	IV
P	$372^{\text{gr.}},63$	390,50	363,63	402,90
F	$5766^{\text{mm}},54$	6109,90	5888,35	6418,88
θ	$13^{\circ},14$	15,44	13,09	13,10
θ'	$20^{\circ},63$	23,18	20,54	21,22
A	$0^{\text{»}},0763$	0,0440	0,0415	0,0460
K	$0^{\text{»}},9172$	0,9457	0,9186	0,974
τ	$6^{\circ},6575$	7,0126	6,5973	7,2661
λ	125,80	126,44	127,75	126,98
X	136,842	138,864	138,740	138,339

Moyennes :

$$X = 138,196$$
$$F = 6045^{\text{mm}},92$$
$$T = 108^{\circ},8$$

SEPTIÈME SÉRIE (octobre 1857).

	I	II	III
P	$316^{\text{gr.}},75$	393,82	403,30
F	$7217^{\text{mm}},03$	7522,41	7319,53
θ	$12^{\circ},80$	13,16	13,08
θ'	$19^{\circ},35$	21,35	21,46
A	$0^{\text{»}},0454$	0,0465	0,0432
K	$1^{\text{»}},082$	1,0476	1,0325
τ	$5^{\circ},8427$	7,3284	7,4239
λ	129,88	131,02	129,61
X	140,226	142,452	139,664

Moyennes :

$$X = 140,781$$
$$F = 7353^{\text{mm}},00$$
$$T = 120^{\circ},9$$

L'éther qui a servi aux expériences de vaporisation sous de très-faibles pressions, par la méthode décrite page 779, a été purifié avec le plus grand soin, puis conservé dans un flacon bouché à l'émeri. Néanmoins j'ai reconnu que, lorsque cet éther se vaporisait sous de faibles pressions, la distillation s'arrêtait subitement vers la fin, et que la boîte A du calorimètre retenait une petite quantité d'un liquide moins volatil, ayant la même composition que l'éther, et qui paraît en dériver par une simple transformation moléculaire. Cette substance isomère ne se trouve pas dans l'éther préparé récemment; mais si l'on renferme cet éther dans un ballon que l'on scelle ensuite hermétiquement à la lampe, et qu'on l'abandonne ainsi à lui-même pendant plusieurs mois, il s'y développe toujours une quantité sensible de cette substance isomère, et on l'isole parfaitement par une distillation dans le vide à basse température. On doit donc s'assurer, après chaque expérience, si le calorimètre ne retient pas une petite quantité de substance non volatilisée, et dans ce cas il faut en retrancher le poids de celui de l'éther qu'on avait introduit primitivement.

Les séries 8, 9 et 10 ont été faites avec le calorimètre simple de la figure 22, planche III; les expériences de la série 11 ont été exécutées dans l'appareil à deux calorimètres conjugués de la figure 9.

Chaleur spécifique de la vapeur d'éther, 0,4797.

HUITIÈME SÉRIE (novembre 1858).

	I	II	III	IV
P	$104^{\text{gr.}},67$	101,88	106,02	104,15
F	175^{mm}	168	135	135
T	$-1^{\circ},0$	$-2,0$	$-4,0$	-4
Log M	3,2653501	3,2653335	3,2652132	3,2652392
θ	$9^{\circ},49$	7,51	7,57	7,93
θ'	$4^{\circ},77$	3,21	2,81	3,23
D	10′	12	9	11
A	$0^{\text{n}},0393$	0,0534	0,0566	0,0575
K	$0^{\text{n}},1707$	0,0083	0,0122	0,0354
τ	$5^{\circ},2019$	5,0689	5,3027	5,2458
λ	91,557	91,656	92,120	92,767
Q	5,049	3,987	4,023	4,214
X′	96,606 *	95,644	96,143	96,981
y	3,900	3,530	4,408	4,595
X	92,706	92,114	91,735	92,386

Thermomètre n° 8.

Moyennes :

$$X' = 96,343$$
$$X = 92,235$$
$$F = 153^{\text{mm}},0$$
$$T = -3^{\circ},7$$

NEUVIÈME SÉRIE (août 1858).

	I	II	III	IV	V	VI	VII
P	$91^{gr},09$	94,04	101,01	100,40	101,76	99,55	98,43
F	245^{mm}	250	260	265	265	250	280
T	$6^{\circ},4$	6,9	7,6	7,7	7,7	6,9	9,5
Log M	3,2643436	3,2643476	3,2644504	3,2644667	3,2644094	3,2644833	3,2644914
θ	22,20	21,36	19,88	20,02	21,07	18,37	19,28
θ′	17,83	16,80	15,03	15,25	16,20	13,61	14,62
D	5′	8	7	8	7	15	11
A	0,05303	0,05334	0,0604	0,0540	0,0590	0,0684	0,0451
K	0,0803	0,1139	0,0365	0,02416	0,0310	0,0257	0,0544
τ	4,4396	4,6302	4,9131	4,8653	4,9556	4,8780	4,7351
λ	89,580	90,497	89,422	89,0924	89,5211	90,092	88,449
Q	11,902	11,433	10,638	10,708	11,279	9,818	10,319
X′	101,483	101,931	100,060	99,800	100,800	99,910	98,767
y	6,524	5,843	4,797	4,763	5,339	4,365	3,550
X	94,959	96,088	95,263	95,037	95,461	95,545	95,217

Thermomètre n° 28.

Moyennes :

$$X' = 100,393$$
$$X = 95,370$$
$$F = 259^{mm},3$$
$$T = 7^{\circ},51$$

DIXIÈME SÉRIE (septembre 1858).

	I	II	III
P	$104^{gr},88$	106,38	98,61
F	330^{mm}	309	345
T	$12^{\circ},80$	11,5	14,4
Log M	3,2642862	3,2643682	3,2643476
θ	$22^{\circ},70$	21,75	22,34
θ'	$17^{\circ},75$	16,70	18,15
D	15'	12	32
	$0'',0981$	0,0554	0,0579
K	$0'',2101$	0,1308	0,0357
τ	$5'',0400$	5,1628	4,7495
λ	88,314	89,248	88,526
Q	12,180	11,672	11,966
X'	100,493	100,920	100,493
y	3,550	3,708	2,801
X	96,943	97,212	97,692

Thermomètre n° 28.

Moyennes :

$X' = 100,635$

$X = 97,282$

$F = 328^{mm},0$

$T = 12^{\circ},9$

ONZIÈME SÉRIE (août 1858).

	I	II	III	IV	V	VI
P	gr. 115,94	129,75	129,74	128,58	133,03	133,65
F	mm 344,3	375,0	381,7	359	360	350,6
T	14°,3	16,4	16,8	15,3	15,4	14,7
Log M	3,3771893	3,3766290	3,3767545	3,3770641	3,3770245	3,3770847
θ	27°,57	30,11	30,30	28,01	28,76	28,86
θ'	22°,99	24,88	25,41	22,92	23,43	23,52
D	14'	14	14	14	15	16
A	0°,0449	0,0596	0,0612	0,0519	0,0589	0,0570
K	0°,0557	— 0,1685	— 0,1960	— 0,0777	— 0,1614	— 0,1210
τ	4°,2890	4,7976	4,8034	4,7429	4,9751	5,0218
λ	88,168	88,015	88,152	87,888	89,100	89,532
Q	14,807	16,192	16,293	15,042	15,454	15,511
X'	102,975	104,207	104,446	102,930	104,554	105,043
y	5,277	5,348	5,229	4,845	5,133	5,516
X	97,698	98,859	99,217	98,085	99,421	99,527

Thermomètre n° 25.

Moyennes :

X' = 104,026
X = 98,801
F = 361mm,8
T = 15°,5

Je réunis dans le tableau suivant les moyennes de toutes les séries :

T	F	X
°	mm	
— 3,7	153,0	92,235
+ 7,51	259,3	95,370
12,90	328,0	97,282
15,50	361,8	98,801
17,15	386,5	101,278
21,95	468,8	104,366
34,83	757,7	109,117
90,05	3900,7	128,900
93,85	4281,8	130,880
108,80	6045,9	138,196
120,90	7353,0	140,781

? 7853,0

J'ai construit sur ces éléments une courbe graphique qui s'accorde assez bien avec l'ensemble de toutes les déterminations expérimentales. Cette courbe est très-régulière, et elle tourne sa concavité vers l'axe des températures, comme la courbe du sulfure de carbone. J'ai pris sur cette courbe les données suivantes :

T	X
0°	94,0
60	119,0
120	140,0

et j'ai calculé sur ces éléments les valeurs des constantes de la formule parabolique

$$X = A + BT + CT^2.$$

J'ai trouvé ainsi

$$A = 94,00 \qquad B = +0,45000 \qquad C = -0,00055556$$

La table suivante a été calculée d'après cette formule :

T	F	X	Différences.
°	mm		
0	184,39	94,00	
10	286,83	98,44	4,44
20	432,78	102,78	4,34
30	634,80	107,00	4,22
40	907,04	111,11	4,11
50	1264,83	115,11	4,00
60	1725,01	119,00	3,89
70	2304,90	122,78	3,78
80	3022,79	126,44	3,66
90	3898,26	130,00	3,56
100	4953,30	133,44	3,44
110	6214,63	136,78	3,34
120	7719,20	140,00	3,22

La courbe graphique construite sur les éléments de ce

tableau représente bien l'ensemble des observations ; les expériences faites par évaporation de l'éther dans le calorimètre donnent seules des points qui sont constamment un peu au-dessous de la courbe. Je pense que cette différence tient à ce que les valeurs de y sont portées un peu trop haut par les causes que j'ai indiquées (page 784).

Benzine.

La benzine a été préparée en chauffant du benzoate de baryte avec deux fois son poids de chaux hydratée; on l'a rectifiée ensuite, plusieurs fois, sur de la chaux vive. Cette benzine se solidifiait complétement dans la glace fondante.

La chaleur spécifique de la benzine liquide entre 0° et 24° a été trouvée de 0,443.

PREMIÈRE SÉRIE (septembre 1857).

Sous la pression de l'atmosphère.

	I	II	III
P	443,30 gr.	467,25	467,30
F	763,11 mm	763,00	762,31
θ	17°,41	16,85	15,96
θ'	25°,31	24,96	24,21
A	0",0518	0,0488	0,0515
K	0",562	0,5562	0,603
τ	7°,3660	7,5276	7,7182
λ	116,995	115,915	116,293
X	128,207	126,972	127,018

Moyennes :

$X = 127,399$

$F = 762^{mm},81$

$T = 80°,45$

DEUXIÈME SÉRIE (octobre 1857).

	I	II
P	$428^{gr},60$	449,20
F	$105^{mm},0$	117,0
θ	$10^{\circ},70$	12,39
θ'	$17^{\circ},66$	19,62
A	$0^{»},0393$	0,0347
K	$0^{»},077$	0,1221
τ	$6^{\circ},6613$	7,0027
λ	109,431	109,764
X	117,254	118,455

Moyennes :

$X = 117,854$
$F = 111^{mm},60$
$T = 28^{\circ},10$

TROISIÈME SÉRIE (octobre 1857).

	I	II	III	IV
P	504,73	485,90	433,45	499,98
F	3172,35	3550,05	3338,75	3244,7
θ	14,24	15,02	15,03	14,56
θ'	24,67	25,25	24,30	25,02
A	0,0418	0,0478	0,0379	0,0552
K	1,221	1,219	1,223	1,326
τ	9,1358	8,9179	7,8735	9,0994
λ	127,440	129,230	127,90	128,14
X	138,369	140,416	138,665	139,224

Moyennes :

$X = 139,168$
$F = 3326^{mm},46$
$T = 137^{\circ},60$

QUATRIÈME SÉRIE (octobre 1857).

	I	II
P	401gr.,90	416,40
F	5528mm,10	5123,20
θ	17°,90	17,66
θ'	26°,94	26,91
A	0",0605	0,0431
K	1",544	1,397
τ	7°,6338	7,9041
λ	133,740	133,650
X	145,686	145,581

Moyennes : $X = 145,633$

$F = 5325^{mm},65$

$T = 159°,7$

CINQUIÈME SÉRIE (septembre 1857).

	I
P	491gr.,10
F	6313mm,75
θ	17°,68
θ'	28°,44
A	0",0536
K	1",582
τ	9°,3952
λ	134,701
X	147,301

Moyennes : $X = 147,300$

$F = 6313^{mm},75$

$T = 170°,4$

SIXIÈME SÉRIE (octobre 1857).

	I	II
P	$483^{gr.},53$	475,12
F	$7880^{mm},5$	7765,2
θ	$17^{\circ},71$	18,11
θ'	$28^{\circ},96$	29,13
A	$0^{\circ},0635$	0,0556
K	$1^{\circ},743$	1,680
τ	$0^{\circ},8538$	0,4631
λ	143,488	140,240
X	156,317	153,145

Moyennes :

$$X = 154,731$$
$$F = 7822^{mm},3$$
$$T = 215^{\circ},45$$

Les expériences suivantes, qui avaient pour objet de déterminer les chaleurs totales de vaporisation de la benzine sous de faibles pressions, ont été faites sur la benzine placée immédiatement dans le calorimètre.

La chaleur spécifique de la vapeur de benzine est 0,3754 (page 186).

SEPTIÈME SÉRIE (août 1857).

	I	II
P	84,65	85,71
F	41^{mm}	38,1
T	+ 8°,0	+ 6,8
Log M	3,2644125	3,2643600
θ	21°,96	22,95
θ'	17°,35	18,21
D	11′	12
A	0°,0607	0,0647
K	— 0°,02671	— 0,0492
τ	4°,7710	4,8417
λ	103,608	103,380
Q	9,728	10,166
′	113,336	113,546
y	4,369	5,173
X	108,967	108,373

Moyennes :

$$X' = 113,441$$
$$X = 108,670$$
$$F = 39^{mm},75$$
$$T = 7°,3$$

Je réunis dans un seul tableau les valeurs des chaleurs totales de vaporisation de la benzine sous les diverses pressions, telles qu'on les déduit des séries qui précèdent :

T	F	X
+ 7,30	39,76^{mm}	108,67
28,10	111,0	117,85
80,45	762,8	127,40
137,60	3326,5	139,17
159,70	5325,6	145,63
170,40	6313,7	147,30
215,45	7822,3	154,73

Les points fournis par ces diverses observations ayant été

fixés sur un papier quadrillé, on a reconnu qu'ils se placent, à peu près, sur une ligne droite donnée par l'équation

$$X = 112,00 + 0,1976\ T;$$

les observations de la septième série se trouvent, seules, notablement au-dessous.

On représente mieux l'ensemble de toutes les observations par la formule parabolique

$$X = A + BT + CT^2,$$

dont les constantes sont calculées sur les données suivantes, que j'ai prises sur la courbe graphique

T	X
°	
0	109,0
105	133,2
210	154,5

On trouve ainsi

$$A = 109,0, \quad B = 0,24429, \quad C = -0,0001315.$$

La table suivante a été calculée d'après cette formule :

T	F	X
°	mm	
0	25,3	109,00
10	45,3	111,43
20	75,6	113,88
30	120,2	116,21
40	183,6	118,56
50	271,4	120,88
60	390,1	123,18
70	547,4	125,46
80	751,8	127,70
90	1012,7	129,92
100	1340,0	132,11
110	1744,1	134,28
120	2235,4	136,42
130	2824,5	138,54
140	3520,7	140,62

150	4333,7	142,68
160	5271,4	144,72
170	6340,7	146,73
180	7547,6	148,71
190	8894,8	150,67
200	10383,3	152,60
210	12017,0	154,50

Chloroforme.

Le chloroforme qui a servi pour ces expériences est celui dont je parle page 407; on avait pris toutes les précautions possibles, dans l'état actuel de nos connaissances, pour obtenir une substance unique et homogène. Mais les résultats que je vais inscrire, ainsi que mes expériences sur les forces élastiques (page 403) prouvent que le chloroforme renferme encore, après toutes ces purifications, de petites quantités de substances étrangères. On n'évitera pas cet inconvénient tant que l'on n'aura pas trouvé un procédé de préparation plus direct que celui que l'on emploie ordinairement.

La quantité de chaleur que prend l'unité de poids du chloroforme liquide, lorsque sa température s'élève de 0° à t°, est représentée par

$$Q = At + Bt^2 \qquad \text{(Page 277.)}$$
$$\text{Log } A = \bar{1},3661435$$
$$\text{Log } B = \bar{5},7051430$$

Chaleur spécifique de la vapeur de chloroforme = 0,1567. (Page 197.)

Le chloroforme a été séparé par distillation en deux parties égales. La première moitié a été employée pour les expériences de la première série. On s'est servi de la dernière moitié pour les expériences de la seconde série.

PREMIÈRE SÉRIE (mai 1858).

	I	II	III	IV
P	$589^{gr.},65$	653,95	695,47	583,73
F	$756^{mm},80$	756,80	756,54	756,25
θ	$16^{\circ},52$	16,82	17,70	20,21
θ'	$23^{\circ},15$	24,14	25,39	26,53
A	0,0525	0,0449	0,0508	0,440
K	0,281	0,3451	0,3331	0,316
τ	$6^{\circ},1488$	6,6357	7,0921	6,0072
λ	73,423	71,318	71,779	72,488
X	78,823	76,956	77,712	78,087

Moyennes :

$X = 78,044$
$F = 756^{mm},60$
$T = 60^{\circ},2$

DEUXIÈME SÉRIE (mai 1858).

	I	II	III	IV
P	$707^{gr.},25$	735,67	714,00	704,00
F	$758^{mm},52$	758,65	756,91	756,84
θ	$17^{\circ},51$	16,69	15,83	16,14
θ'	$24^{\circ},82$	24,34	23,24	23,34
A	0,0416	0,0449	0,0504	0,0575
K	0,334	0,341	0,378	0,437
τ	$7^{\circ},0414$	7,3603	7,1214	6,9104
λ	70,135	70,453	70,237	69,122
X	75,931	76,138	75,666	74,573

Moyennes :

$X = 75,577$
$F = 757^{mm},73$
$T = 60^{\circ},25$

Nous trouvons donc une chaleur totale notablement plus faible sur les portions de chloroforme qui ont distillé les dernières ; c'est une preuve que le liquide n'était pas homogène.

TROISIÈME SÉRIE (juin 1858).

Distillation sous la pression de l'atmosphère.

On a dirigé les expériences de cette série de façon à déterminer les chaleurs latentes des diverses portions de la masse totale du chloroforme qui passent successivement à la distillation. Ainsi les expériences I et II se rapportent à la moitié du chloroforme qui distille la première ; les expériences III et IV ont été faites sur la seconde moitié placée en entier dans la chaudière. L'expérience IV a donc été faite sur la dernière portion qui passe à la distillation ; aussi a-t-elle donné une chaleur totale sensiblement moindre. Le chloroforme renferme une petite quantité de substance moins volatile, probablement le produit plus chloré.

	I	II	III	IV
P	728,05 gr.	751,52	776,95	662,32
H	759,25 mm	758,75	759,10	759,0
θ	15°,98	15,70	15,75	15,64
θ'	23°,54	23,65	23,89	22,50
A	0°,0530	0,0356	0,0389	0,0426
K	0°,391	0,370	0,352	0,417
ε	7°,8001	7,5762	7,8126	6,5810
λ	70,605	70,979	70,805	69,452
Λ	76,103	76,496	76,384	74,705

Nous admettrons la moyenne des trois premières expériences comme représentant la chaleur totale de vaporisation du chloroforme sous la pression de l'atmosphère.

Moyennes : $X = 76,328$
$F = 759^{mm},0$
$T = 60^{\circ},3$

QUATRIÈME SÉRIE (avril 1858).

	I	II	III
P	$667^{gr},55$	714,33	685,70
F	$386^{mm},31$	368,85	396,10
θ	$5^{\circ},73$	5,12	6,24
θ'	$13^{\circ},01$	12,86	13,75
A	$0^{\circ},0539$	0,0546	0,0588
K	0,154	0,093	0,061
τ	$6^{\circ},6964$	7,1211	6,8393
λ	70,846	70,085	70,161
X	73,877	73,082	73,365

Moyennes : $X = 73,441$
$F = 383^{mm},75$
$T = 41^{\circ},1$

Le métal de l'appareil qui sert à ces expériences n'est pas attaqué sensiblement par le chloroforme quand ce liquide bout sous des pressions moindres que trois atmosphères; mais sous des pressions plus fortes le chloroforme attaque le laiton, et l'on est obligé de roder fréquemment les robinets.

CINQUIÈME SÉRIE (juin 1858).

	I	II
P	648gr.,20	616,90
F	1753mm,94	1742,62
θ	17°,23	17,30
θ'	24°,54	24,45
A	0°,0399	0,0396
K	0°,649	0,661
τ	6°,6774	6,3070
λ	72,537	71,988
X	78,270	77,700

Moyennes :

$X = 77,985$

$F = 1748^{mm},28$

$T = 87^{o},6$

SIXIÈME SÉRIE (juin 1858).

	I	II	III
P	708gr.,05	793,5	723,05
F	3113mm,20	3068,33	3023,21
θ	16°,58	17,23	17,23
θ'	24°,89	26,40	25,65
A	0°,0401	0,0428	0,0360
K	0°,905	0,860	0,882
τ	7°,5903	8,5556	7,7501
λ	76,250	75,975	75,478
X	82,102	82,146	81,472

Moyennes :

$X = 81,906$

$F = 3068^{mm},25$

$T = 109^{o},4$

SEPTIÈME SÉRIE (juin 1858).

	I	II	III
P	$663^{\text{gr.}},53$	611,50	664,3
F	$4062^{\text{mm}},73$	3971,86	4076,66
θ	$17^{\circ},45$	17,60	18,87
θ'	$25^{\circ},63$	25,35	27,12
A	0,0276	0,0442	0,0335
K	0,997	0,979	1,020
τ	7,5051	6,8597	7,4453
λ	79,688	78,989	78,894
X	85,676	84,911	85,231

Moyennes :

$$X = 85,273$$
$$F = 4037^{\text{mm}},08$$
$$T = 121^{\circ},2$$

HUITIÈME SÉRIE (juillet 1858).

	I	II	III	IV
P	$641^{\text{gr.}},27$	719,60	696,0	788,05
F	$5429^{\text{mm}},90$	5322,60	5410,40	5307,30
θ	$17^{\circ},13$	17,43	19,02	19,01
θ'	$25^{\circ},29$	26,36	27,58	28,46
A	0,0284	0,0380	0,0368	0,0459
K	1,173	1,146	1,147	1,094
τ	7,1932	7,9906	7,6459	8,6516
λ	$78^{\circ},982$	78,164	77,964	77,702
X	84,891	84,324	84,461	84,390

Moyennes :

$$X = 84,688$$
$$F = 5367^{\text{mm}},55$$
$$T = 134^{\circ},5$$

NEUVIÈME SÉRIE (juillet 1858).

	I	II	III
P	$569^{gr.},50$	605,95	632,90
F	$5646^{mm},35$	5523,65	6054,65
θ	$17^{\circ},82$	17,91	17,40
θ'	$25^{\circ},23$	25,74	25,54
A	$0^{\circ},0360$	0,0215	0,0329
K	$1^{\circ},190$	1,202	1,252
τ	$6^{\circ},3881$	6,8272	7,1123
λ	78,969	79,338	79,136
X	84,864	85,352	85,102

Moyennes :

X = 85,106
F = $5741^{mm},55$
T = $137^{\circ},7$

DIXIÈME SÉRIE (juillet 1858).

	I	II	III
P	$724^{gr.},65$	710,6	694,2
F	$7989^{mm},75$	8240,55	7897,30
θ	$16^{\circ},93$	16,85	17,29
θ'	$26^{\circ},36$	26,10	26,42
A	$0^{\circ},0474$	0,0220	0,0184
K	$1^{\circ},322$	1,383	1,417
τ	$8^{\circ},2764$	8,3123	7,9243
λ	80,427	81,369	80,380
X	86,587	85,458	86,554

Moyennes :

X = 89,866
F = $8044^{mm},53$
T = $159^{\circ},0$

Le chloroforme qui a servi pour les expériences sous faibles pressions, le liquide se vaporisant dans le calorimètre, est le même que celui qui a été employé dans les expériences précédentes, faites par ébullition extérieure. Dans les séries XI, XII et XIII, le liquide était placé immédiatement dans le calorimètre, tandis que dans les séries suivantes le chloroforme était contenu dans la burette de la figure 24, planche III, d'où il se rendait successivement, et avec une vitesse constante, dans la boîte A du calorimètre (page 792).

ONZIÈME SÉRIE (avril 1858).

	I	II	III
P	189gr,6	183,56	173,29
F	46mm,5	41,1	60,3
T	− 4°,7	− 6,2	+ 0,10
Log M	3,2448489	3,2447012	3,2448489
θ	12°,18	6,78	11,69
θ'	6°,07	2,44	6,14
D	12'	29	12
A	0°,0362	0,0802	0,0564
K	0°,1860	− 0,349	+ 0,0510
τ	7°,0881	6,8268	6,4176
λ	65,697	65,334	65,080
Q	2,837	1,577	2,724
X'	68,534	66,911	67,804
y	2,155	1,693	1,378
X	66,379	65,218	66,426

Thermomètre n° 51.

Moyennes :

$X' = 67,750$

$X = 66,007$

$F = 49^{mm},3$

$T = -\ 5^{\circ},4$

DOUZIÈME SÉRIE (avril 1858).

	I	II	III
P	171^{gr},96	175,04	177,88
t	»	»	»
F	108^{mm},7	109	108
T	11°,6	11,6	11,6
Log M	3,2440092	3,2441386	3,2441386
θ	22°,05	24,08	24,50
θ'	16°,15	17,80	18,00
D	10'	11	9
A	0°,0348	0,0358	0,0398
K	− 0°,0179	− 0,0140	+ 0,017
τ	6°,3147	6,3811	6,5453
λ	64,420	63,958	64,557
Q	5,148	5,624	5,722
X'	69,568	69,582	70,270
r	1,174	1,462	1,511
X	68,394	68,120	68,768

Thermomètre n° 25.

Moyennes :

$X' = 69,810$
$X = 68,427$
$F = 108^{mm},5$
$T = 11^{\circ},6$

Je réunis dans la treizième série trois expériences, où l'ébullition du chloroforme s'est faite sous des pressions trop différentes pour que l'on puisse en prendre les moyennes. De plus, le chloroforme de l'expérience III provenait d'une autre préparation; cela explique la différence notable que l'on trouve entre les résultats des expériences II et III.

TREIZIÈME SÉRIE (août 1858).

	I	II	III
P	$106^{gr},64$	106,83	183,77
F	175^{mm}	217,5	255
T	$22^{\circ},5$	27	30,9
Log M	3,2418639	3,2420406	3,2832796
θ	$37^{\circ},77$	34,29	39,30
θ'	$33^{\circ},09$	29,30	31,77
D	4'	10	13
A	$0^{\circ},0334$	0,0285	0,0369
K	$-0^{\circ},0850$	$-0,0354$	$-0,1872$
τ	$3^{\circ},9183$	4,0501	6,4155
λ	64,127	66,193	66,823
Q	8,848	8,026	9,209
X'	72,975	74,219	76,032
y	2,031	0,750	0,725
X	70,944	73,469	75,307

Thermomètre n° 51.

On déduit de ce tableau :

	I	II	III
X'	72,975	74,219	76,032
X	70,944	73,469	75,307
F	175^{mm}	217,5	255
T	$21^{\circ},9$	26,8	30,7

QUATORZIÈME SÉRIE (août 1858).

	I	II	III
P	$173^{gr.},81$	166,98	187,85
t	$23^{o},3$	21,74	21,15
F	$85^{mm},8$	72,2	90,0
T	$6^{o},8$	3,4	7,7
Log M	3,2430607	3,2430607	3,2429512
θ	$18^{o},83$	18,89	21,10
θ'	$13^{o},24$	12,86	14,20
D	30'	7	9
A	$0^{o},0127$	0,0161	0,0068
K	$+ 0^{o},0006$	− 0,0170	+ 0,0214
τ	$6^{o},4000$	6,2032	6,9694
λ	64,443	65,015	64,914
Q	5,441	4,407	4,937
X'	69,884	69,422	69,851
y	1,466	1,953	1,558
X	68,418	67,469	68,293

Thermomètre n° 51.

Moyennes :

$X' = 69,719$
$X = 68,060$
$F = 83^{mm},0$
$T = 6^{o},0$

QUINZIÈME SÉRIE (août 1858).

	I	II
P	$168^{gr},50$	166,16
	$23^{o},6$	21,9
F	$130^{mm},0$	134,5
T	$15^{o},2$	16,2
Log M	3,2427411	3,2427411
θ	$24^{o},79$	24,92
θ'	$18^{o},54$	18,68
D	20′	12
A	$0^{D},00958$	0,0170
K	$+ 0^{D},0246$	— 0,0280
τ	$6^{o},2516$	6,1805
λ	64,884	65,048
Q	5,511	5,113
X′	70,395	70,161
y	1,011	0,877
X	69,384	69,284

Thermomètre n° 51.

Moyennes :

$X' = 70,278$

$X = 69,334$

$F = 132^{mm}$

$T = 15^{o},7$

SEIZIÈME SÉRIE (août 1858).

	I	II
P	166,37 fr.	181,95
t	22°,8	20,9
F	182,9 mm	185
T	20°,9	23,2
Log M	3,2423897	3,2425306
θ	31°,80	28,62
θ'	25°,16	21,25
D	11'	15
A	0°,0251	0,0268
K	− 0°,0033	+ 0,0100
τ	6°,3726	7,0465
λ	66,932	67,694
Q	5,323	4,878
X'	72,255	72,572
y	0,874	1,022
X	71,381	71,550

Thermomètre n° 51.

Moyenes :
$X' = 72,413$
$X = 71,465$
$F = 184^{mm}$
$T = 23°,0$

Le tableau suivant contient les moyennes de toutes les séries d'expériences faites sur le chloroforme :

T	F	X
°	mm	
− 5,4	49,3	66,07
+ 6,0	83,0	68,06
11,6	108,5	68,43
15,7	132,0	69,33
23,0	184,0	71,46
41,1	383,75	73,44
60,3	759,0	76,33
87,6	1748,3	77,98
109,4	3068,3	81,90
121,2	4037,1	85,27
134,5	5367,5	84,688
137,7	5741,5	85,106
159,0	8044,5	89,866

En portant sur une feuille quadrillée les points qui sont donnés par les coordonnées de ce tableau, on reconnaît qu'ils ne représentent pas une courbe continue, comme ceux qui sont fournis par les expériences faites sur les autres substances volatiles. On pouvait s'y attendre à cause de la non-homogénéité de la substance; les points oscillent autour d'une ligne droite qui a pour formule

$$X = A + BT, \qquad A = 67{,}00, \qquad B = +\,0{,}1375,$$

dont ils s'éloignent d'ailleurs très-peu.

La formule linéaire donne les valeurs totales de vaporisation du chloroforme sous les différentes pressions :

T	F	X
°	mm	
0	60,00	67,00
10	100,50	68,375
20	160,47	69,750
30	246,02	71,125
40	366,35	72,500
50	531,05	73,875
60	750,94	75,250
70	1037,77	76,625
80	1404,12	78,000
90	1863,04	79,375
100	2427,64	80,750
110	3111,15	82,125
120	3926,28	83,500
130	4885,19	84,875
140	5999,31	86,250
150	7279,20	87,625
160	8734,47	89,000

Chlorure de carbone C^2Cl^8.

Le chlorure de carbone a été préparé en décomposant le sulfure de carbone par le chlore à haute température. L'appareil qui a servi pour cette préparation se composait d'une cornue tubulée en terre cuite, remplie de pierre ponce, et munie d'une allonge et d'un récipient bien refroidi. La cornue est chauffée au rouge, et l'on fait arriver par sa tubulure un courant de chlore desséché. Le chlore sec passe préalablement dans un flacon à trois tubulures, où l'on fait tomber du sulfure de carbone goutte à goutte. Le sulfure de carbone est entraîné en vapeur par le chlore gazeux, et le mélange traverse la cornue chauffée au-dessous du rouge sombre. Un mélange de chlorure de soufre et de chlorure de carbone se condense dans le récipient. On traite ce mélange par l'eau qui décompose le chlorure de soufre ; on renouvelle plusieurs fois les eaux de lavage et l'on entraîne ainsi la plus grande partie du soufre. On remplace l'eau par une dissolution de soude caustique qui enlève le reste du soufre ; enfin on fait séjourner, pendant plusieurs jours, le chlorure de carbone avec une dissolution d'ammoniaque caustique. Le chlorure de carbone, desséché par le chlorure de calcium, est purifié par distillation.

La quantité de chaleur que l'unité de poids du chlorure de carbone prend, quand sa température s'élève de $0°$ à $t°$, est représentée par la formule

$$Q = At + Bt^2$$ (Page 282.)

$$\text{Log } A = \bar{1},2966106$$

$$\text{Log } B = \bar{5},9570618$$

PREMIÈRE SÉRIE.

Ébullition sous la pression de l'atmosphère (juillet 1858).

	I	II	III	IV	V
P	$635^{gr.},80$	780,10	798,40	760,30	741,75
F	$760^{mm},32$	756,49	756,45	759,31	759,45
θ	$16^{\circ},23$	16,75	16,51	17,96	17,52
θ'	$22^{\circ},02$	23,62	23,61	24,57	24,09
A	$0^{D},0298$	0,0300	0,0303	0,0312	0,0358
K	$0^{D},530$	0,535	0,577	0,540	0,553
τ	$5^{\circ},2740$	6,3617	6,5096	6,1306	5,9852
λ	58,388	57,325	57,404	57,630	57,045
X	62,803	62,146	62,129	62,555	61,873

Moyennes :

$X = 62,301$
$F = 758^{mm},40$
$T = 76^{\circ},4$

DEUXIÈME SÉRIE (juillet 1858).

	I	II	III
P	$697^{gr},80$	732,73	657,40
F	$2782^{mm},77$	2710,19	2925,83
θ	$18^{\circ},15$	17,41	17,03
θ'	$25^{\circ},47$	24,99	23,96
A	$0^{D},0255$	0,0254	0,0692
K	$1^{D},043$	1,094	0,825
τ	$6^{\circ},1573$	6,4059	5,7805
λ	62,119	61,553	62,077
X	67,222	66,556	66,842

Moyennes :

$X = 66,873$
$F = 2806^{mm},26$
$T = 126^{\circ}9$

TROISIÈME SÉRIE (juillet 1858).

	I
P	650gr,10
F	5031mm,40
θ	19°,10
θ'	25°,27
A	0°,0284
K	1°,384
τ	5°,0565
λ	65,159
X	70,237

Moyennes:

$X = 70,237$
$E = 5031^{mm},40$
$T = 155°,2$

QUATRIÈME SÉRIE (août 1858).

	I	II
P	668gr,80	640,00
F	5915mm,00	5747,66
θ	17°,86	18,39
θ'	25°,33	24,63
A	0°,0359	0,0479
K	1°,378	1,339
τ	6°,2976	5,0480
λ	66,327	65,916
X	71,399	70,833

Moyennes:

$X = 71,116$
$F = 5831^{mm},33$
$T = 162°,9$

Le chlorure de carbone attaque fortement le laiton de l'appareil dans les ébullitions sous hautes pressions, et l'on est obligé de roder les robinets après chaque expérience.

CINQUIÈME SÉRIE (août 1858).

	I	II
P	$743^{gr},70$	807,35
F	$385^{mm},60$	431,37
θ	$17^{o},42$	17,60
θ'	$23^{o},63$	24,42
A	$0^{n},0326$	0,0318
K	$0^{D},317$	0,368
τ	$5^{o},8585$	6,3519
λ	55,596	55,987
X	60,333	60,878

Moyennes :

$$X = 60,605$$
$$F = 408^{mm},48$$
$$T = 57^{o},3$$

SIXIÈME SÉRIE (octobre 1858).

	I	II
P	$670^{gr},55$	717,07
F	$252^{mm},87$	268,80
θ	$5^{o},42$	5,50
θ'	$11^{o},49$	11,99
A	$0^{n},0440$	0,0603
K	$0^{D},258$	− 0,036
τ	$5^{o},3435$	5,713
λ	56,138	56,526
X	58,446	58,933

Moyennes :

$$X = 58,689$$
$$F = 260^{mm},83$$
$$T = 45^{o},0$$

SEPTIÈME SÉRIE (octobre 1858).

	I	II	III	IV
P	719gr,60	554,44	680,0	571,98
F	176mm,49	172,88	173,60	158,97
θ	4°,94	5,44	3,52	3,77
θ'	11°,44	10,52	9,88	9,29
A	0°,0148	0,0499	0,0731	0,0709
K	0°,112	0,0650	— 0,068	— 0,146
τ	6°,6406	4,2734	5,1836	4,4578
λ	55,259	54,273	54,962	54,900
X	57,535	56,368	56,910	56,747

Moyennes $X = 56,889$
$F = 170^{mm},48$
$T = 34°,2$

Les séries suivantes comprennent les expériences que j'ai faites par vaporisation du chlorure de carbone placé immédiatement dans le calorimètre. Elles donnent par conséquent les chaleurs totales sous les plus faibles pressions.

HUITIÈME SÉRIE (octobre 1858).

	I	II
P	220gr.,60	210,94
F	49mm,4	53,5
T	7°,5	8,3
Log M	3,2648257	3,2647447
θ	13°,09	16,38
θ'	7°,31	10,70
D	10'	10
A	0",0282	0,0321
K	— 0",183	— 0,78
τ	0°,0479	
λ	50,446	50,039
Q	2,607	3,238
X'	53,053	53,277
y	0,595	0,804
X	52,458	52,383

Thermomètre n° 25.

Moyennes :

$X' = 53,165$

$X = 52,420$

$F = 51^{mm},5$

$T = 8°,0$

NEUVIÈME SÉRIE (septembre 1858).

	I	II	III
P	105^{gr},90	108,39	106,39
F	94^{mm},9	89,9	90,60
T	+20°,9	+19,7	19,8
θ	24°,96	25,59	25,47
θ'	21°,70	22,11	21,96
D	18'	16	15
A	0°,0742	0,0920	0,0439
K	0°,050	— 0,008	0,273
τ	3°,0237	3,1333	3,0442
λ	49,896	50,510	50,000
Q	4,997	5,126	5,102
X'	54,893	55,636	55,102
y	0,413	0,705	0,665
X	54,480	54,931	54,437

Thermomètre n° 28.

Moyennes:

$X' = 55,210$

$X = 54,616$

$F = 91^{mm},8$

$T = 20°,1$

Je réunis dans un seul tableau les moyennes déduites des diverses séries :

T	F	X
8°,0	51^{mm},5	52,420
20,1	91,8	54,616
34,2	170,5	56,889
45,0	260,8	58,689
57,3	408,5	60,605
76,4	758,4	62,301
126,9	2806,3	66,873
155,2	5831,4	70,240
162,9	5831,3	71,120

Les points fixés par ces coordonnées forment une courbe très-régulière, qui se superpose à peu près sur celle que représente la formule

$$X = A + BT + CT^2$$

dans laquelle

$$A = 52,00, \quad B = +\ 0,14625, \quad C = -\ 0,000172.$$

Cette formule donne les valeurs suivantes pour les chaleurs totales de vaporisation du chlorure de carbone sous diverses pressions :

T	F	X	Différences.
0°	32,95 mm	52,00	»
10	55,97	53,44	1,44
20	90,99	54,86	1,42
30	142,27	56,23	1,37
40	214,81	57,58	1,35
50	314,38	58,88	1,30
60	447,43	60,16	1,28
70	621,15	61,40	1,24
80	843,29	62,60	1,20
90	1122,26	63,77	1,17
100	1467,09	64,90	1,13
110	1887,44	66,01	1,11
120	2393,67	67,07	1,06
130	2996,88	68,10	1,03
140	3709,04	69,10	1,00
150	4543,13	70,07	0,97
160	5513,14	71,00	0,93

On reconnaît encore ici que l'accroissement des chaleurs

totales de vaporisation avec la pression diminue à mesure que l'on part d'une pression plus élevée.

Je n'ai pas fait d'expérience directe pour déterminer la chaleur spécifique de la vapeur du chlorure de carbone; j'admets que cette chaleur spécifique est 0,170, c'est-à-dire un peu plus faible que celle du chlorure liquide, ainsi que je l'ai trouvé pour la plupart des autres vapeurs. D'ailleurs l'erreur qui résulterait de cette hypothèse ne peut être que très-faible, car les valeurs de y sont petites dans les expériences qui précèdent.

Acétone.

L'acétone a été préparée par la distillation de l'acétate de baryte cristallisé. On a pris les soins ordinaires pour la purifier aussi complétement que possible. Mais, comme l'expérience en exigeait une grande quantité, au moins quatre ou cinq kilogrammes, on n'a pas réussi à obtenir une substance parfaitement homogène. On a reconnu, en effet, en distillant l'acétone dans une cornue de métal tubulée, qu'un thermomètre plongé dans la vapeur marquait une température sensiblement croissante à mesure que la distillation avançait. Je ne connais aucun moyen pour priver complétement l'acétone de ces substances étrangères; on n'y parvient pas par une distillation fractionnée. Je n'ai employé à mes expériences que les trois premiers quarts du

liquide passé à la distillation, et je pense qu'il ne s'y trouvait que peu de matière étrangère.

La quantité de chaleur que l'unité de poids d'acétone liquide prend pour élever sa température de 0° à t° est donnée par la formule

$$Q = At + Bt^2$$ (Page 284.)

dans laquelle

$$\text{Log } A = \bar{1},7045201$$
$$\text{Log } B = \bar{4},5982214$$

Chaleur spécifique de la vapeur d'acétone 0,4125. (Page 194.)

PREMIÈRE SÉRIE (novembre 1857).

Sous la pression de l'atmosphère.

	I	II
P	373,60 gr.	372,2
F	756,78 mm	762,15
θ	12°,59	13,19
θ'	20°,93	21,06
Δ	0°,0447	0,0425
K	0°,397	0,353
τ	7°,9583	7,5747
λ	142,40	143,25
X	153,175	154,180

Moyennes :

$$X = 153,652$$
$$F = 759^{mm},46$$
$$T = 56°,3$$

DEUXIÈME SÉRIE (novembre 1857).

Sous la pression de l'atmosphère.

	I	II
P	$352^{\text{gr}},10$	402,20
F	$774^{\text{mm}},09$	774,00
θ	$9^{\circ},44$	10,59
θ'	$17^{\circ},08$	19,40
A	$0^{\circ},0544$	0,0553
K	$0^{\circ},508$	0,533
τ	$7^{\circ},4262$	8,6850
λ	148,51	152,23
X	157,275	162,204

Moyennes :

$$X = 159,739$$
$$F = 774^{\text{mm}},04$$
$$T = 56^{\circ},8$$

Une nouvelle quantité d'acétone, provenant d'une autre préparation, a été mêlée au liquide qui avait servi aux deux expériences précédentes; la totalité a été mise dans la chaudière et l'on a fait l'expérience I sur la première moitié de la substance qui a passé à la distillation, et l'expérience II sur les dernières parties distillées. Les différences entre les deux quantités de chaleur totale X proviennent certainement de la non-homogénéité de la substance.

TROISIÈME SÉRIE (novembre 1857).

	I	II
P	$388^{gr.},8$	383,40
F	190^{mm}	188
θ	$12^{\circ},41$	12,54
θ'	$19^{\circ},96$	20,03
A	$0^{\circ},0369$	0,0448
K	$0^{\circ},087$	0,0624
τ	$7^{\circ},5839$	7,5458
λ	137,34	138,54
X	147,606	148,821

Moyennes :

$$X = 148,213$$
$$F = 189^{mm}$$
$$T = 21^{\circ},0$$

QUATRIÈME SÉRIE (novembre 1857).

	I	II
P	$346^{gr.},9$	354,30
F	$1870^{mm},20$	2049,70
θ	$10^{\circ},56$	9,56
θ'	$18^{\circ},85$	18,24
A	$0^{\circ},0713$	0,0434
K	$0^{\circ},757$	0,847
τ	$7^{\circ},8839$	8,0733
λ	160,21	160,44
X	169,896	169,807

Moyennes :

$$X = 169,852$$
$$F = 1959^{mm},95$$
$$T = 86^{\circ},7$$

CINQUIÈME SÉRIE (novembre 1857).

	I	II
P	$323^{gr},00$	356,50
F	$4608^{mm},20$	3544,0
θ	$11^{o},43$	10,78
θ'	$19^{o},62$	19,71
A	$0^{o},0461$	0,0343
K	$1^{o},149$	1,016
τ	$7^{o},2074$	8,0807
λ	167,112	169,60
X	167,201	169,737

Moyennes : $X = 168,469$

$F = 4121^{mm},10$

$T = 115^{o},7$

SIXIÈME SÉRIE (novembre 1857).

	I
P	$290^{gr},00$
F	$5835^{mm},3$
θ	$11^{o},03$
θ'	$18^{o},84$
A	$0^{o},0507$
K	$1^{o},222$
τ	$6^{o},9234$
λ	168,10
X	177,783

Moyennes : $X = 177,783$

$F = 5835^{mm},3$

$T = 131^{o},3$

SEPTIÈME SÉRIE (novembre 1857).

	I
P	$341^{gr},90$
F	$8001^{mm},50$
θ	$9^{\circ},84$
θ'	$19^{\circ},67$
A	$0'',0502$
K	$1'',404$
τ	$8^{\circ},5513$
λ	176,10
X	186,212

Moyennes :

$$X = 186,212$$
$$F = 8001^{mm},50$$
$$T = 146^{\circ},9$$

HUITIÈME SÉRIE (novembre 1858).

	I	II
P	$59^{gr},71$	59,71
F	$37^{mm},8$	42,7
T	$-3^{\circ},6$	$-2,5$
Log M	3,2654115	3,2650850
θ	$9^{\circ},65$	10,38
θ'	$6^{\circ},01$	6,55
D	9'	8
A	$0'',0685$	0,0887
K	$-0'',099$	$-0,4407$
	$4^{\circ},4506$	4,4348
λ	137,340	136,75
Q	4,927	5,299
X'	142,267	142,049
r	4,715	4,521
X	137,552	137,528

Thermomètre n° 51.

Moyennes :

$$X' = 142,158$$
$$X = 137,540$$
$$F = 40^{mm},2$$
$$T = -3^{\circ},1$$

NEUVIÈME SÉRIE (novembre 1858).

	I	II	III
P	49gr,96	74,84	61,64
F	84mm,6	106,0	95,0
T	+ 6°,3	10,0	8,10
Log M	3,2643600	3,2643600	3,2644125
θ	22°,51	22,72	21,20
θ'	19°,00	17,34	16,90
D	4'	8	9
A	0°,0766	0,0546	0,0503
K	— 0°,200	— 0,0085	+ 0,0555
τ	3°,6149	5,4959	4,5222
λ	132,99	134,70	134,869
Q	11,602	11,710	10,962
X'	144,592	146,410	145,831
y	5,961	4,137	4,533
X	138,631	142,273	141,298

Thermomètre n° 28.

Moyennes :

$X' = 145,611$

$X = 140,730$

$F = 95^{mm},2$

$T = + 8^{\circ},1$

Je réunis ici les résultats donnés par les diverses séries pour les chaleurs totales de vaporisation de l'acétone sous diverses pressions :

T	F	X
°	mm	
— 3,1	40,2	137,54
+ 8,1	95,2	140,73
21,0	189,0	148,21
56,3	759,5	153,65
56,8	774,0	159,74
86,7	1959,9	169,85
115,7	4121,1	168,47
131,3	5835,3	177,78
146,9	8001,5	186,21

Comme on pouvait s'y attendre, après l'impureté bien reconnue de l'acétone, les points que l'on trace d'après les coordonnées de ce tableau ne se trouvent pas sur une courbe continue, et j'ai été forcé de tracer, au sentiment, une courbe qui chemine au milieu des points, de manière à représenter le mieux possible l'ensemble des observations. De cette courbe je déduis les éléments suivants :

T	X
0	140,5
73	164,5
146	183,0

D'après ces éléments je calcule les constantes de la formule parabolique

$$X = A + BT + CT^2$$

et je trouve

$$A = 140{,}5, \quad B = +\ 0{,}36644, \quad C = -\ 0{,}000516.$$

La formule donne ensuite les valeurs suivantes des chaleurs totales de vaporisation de l'acétone sous diverses pressions :

T	F	X	Différences.
°	mm		
0	52,38	140,50	»
10	105,96	144,11	3,61
20	179,63	147,62	3,51
30	281,00	151,03	3,41
40	420,15	154,33	3,30
50	602,86	157,53	3,20
60	860,48	160,63	3,10
70	1189,38	163,62	2,99
80	1611,05	166,51	2,89
90	2141,66	169,30	2,79
100	2797,27	171,98	2,68
110	3593,96	174,56	2,58
120	4546,86	177,04	2,48
130	5669,72	179,42	2,38
140	6974,43	181,69	2,27

Essence de térébenthine.

L'essence qui a servi pour ces expériences était une partie de celle dont j'ai parlé page 493, et sur laquelle j'avais déterminé les températures d'ébullition sous diverses pressions. Nous avons vu que l'essence de térébenthine ne paraît pas se modifier moléculairement, d'une manière sensible, par une ébullition, même très-prolongée, sous la pression ordinaire de l'atmosphère; mais la transformation commence déjà à se faire quand l'ébullition a lieu sous la pression de deux atmosphères, et elle marche rapidement quand l'essence bout sous des pressions encore plus élevées. J'ai donc commencé par faire les expériences pour la détermination des chaleurs latentes de vaporisation sous la pression de l'atmosphère et sous des pressions plus faibles. J'ai abordé ensuite les expériences sous hautes pressions; mais alors on reconnaît bien vite la transformation de l'essence, car, dans plusieurs expériences consécutives, faites avec le même liquide et sous la même pression, la chaleur totale a augmenté notablement d'une expérience à la suivante.

La quantité de chaleur que prend l'unité de poids de l'essence de térébenthine, quand sa température s'élève de 0° à t°, est donnée par la formule (page 273)

$$Q = At + Bt^2 + Ct^3,$$

pour laquelle on a

$$\text{Log } A = \bar{1},6133977$$
$$\text{Log } B = \bar{4},7919279$$
$$\text{Log } C = \bar{6},1229947$$

A et B sont positifs, C est négatif.

PREMIÈRE SÉRIE (décembre 1857).

Sous la pression de l'atmosphère.

	I	II	III
P	$604^{gr},49$	350,88	389,4
F	$759^{mm},01$	757,58	766,86
θ	$16^{\circ},19$	19,02	18,74
θ'	$26^{\circ},91$	26,81	27,41
A	$0^{\circ},0400$	0,0397	0,0511
K	$1^{\circ},425$	1,448	1,399
τ	$9^{\circ},4678$	6,3912	6,9324
λ	127,95	128,25	125,36
X	139,421	139,678	137,041

L'expérience III a été faite sur une autre essence, prise dans le commerce, et rectifiée simplement après un séjour prolongé sur du chlorure de calcium fondu. La chaleur totale a été trouvée sensiblement plus faible. Je ne prendrai que la moyenne des deux premières.

Moyennes :
$$X = 139,549$$
$$F = 758^{mm},29$$
$$T = 159^{\circ},0$$

DEUXIÈME SÉRIE (décembre 1857).

	I	II	III	IV
P	565gr.,24	537,35	608,91	540,35
F	99mm,42	107,39	133,39	94,18
θ	16°,90	15,15	16,74	16,80
θ'	25°,80	23,84	25,24	25,36
A	0°,0212	0,0243	0,0281	0,0310
K	0°,733	0,7792	0,828	0,6731
τ	7°,8043	7,5615	7,3019	2,4885
λ	97,215	99,119	101,025	97,578
X	108,239	109,242	111,761	108,366

Moyennes:

$$X = 109,402$$
$$F = 108^{mm},59$$
$$T = 92°,2$$

TROISIÈME SÉRIE (décembre 1857).

	I	II
P	339gr.,80	318,37
F	1602mm,51	1596,10
θ	15°,41	16,95
θ'	24°,47	25,09
A	0°,0392	0,0652
K	1°,929	1,996
τ	7°,0968	6,9812
λ	147,05	154,40
X	154,982	167,069

L'expérience n° II a été faite sur l'essence qui avait distillé entièrement pendant l'expérience I ; l'altération qu'elle avait subie dans cette distillation s'est manifestée immédiatement dans l'expérience n° II, car celle-ci a donné une chaleur totale beaucoup plus grande que l'expérience n° I.

QUATRIÈME SÉRIE (janvier 1858).

	I	II
P	$279^{\text{gr}},90$	184,17
F	$2377^{\text{mm}},25$	2315,75
θ	$16^{\circ},58$	15,06
θ'	$25^{\circ},16$	21,31
A	0,0185	0,0685
K	1,786	1,963
τ	$6^{\circ},3598$	4,4748
λ	159,98	171,08
X	170,681	180,098

Je ne donne pas la moyenne des résultats fournis par les séries III et IV, parce que les expériences individuelles montrent de trop grandes divergences.

La transformation de l'essence de térébenthine en produits beaucoup moins volatils est ici très-manifeste; ainsi, dans la seconde expérience, on est obligé de monter considérablement la flamme de la lampe pour obtenir une distillation suffisante; bientôt même on est obligé d'arrêter, parce que l'essence ne parvient plus qu'en petite quantité au calorimètre. La chaleur totale donnée par la seconde expérience

de cette série est beaucoup plus grande que celle de la première, bien que l'ébullition ait eu lieu sous des pressions très-peu différentes.

La facilité avec laquelle l'essence de térébenthine se transforme par ébullition, sous une pression qui dépasse 1 1/2 atmosphère, ne permet pas de chercher une formule qui représente la chaleur totale de vaporisation de cette substance sous différentes pressions. Je me bornerai à faire remarquer que les expériences qui ont été faites sous des pressions ne dépassant pas une atmosphère, et qui n'altèrent pas l'essence, prouvent que la chaleur totale de vaporisation de l'essence de térébenthine augmente avec la pression, de même que nous l'avons reconnu pour les autres liquides volatils entre des limites beaucoup plus étendues de pression.

CONCLUSIONS.

Les expériences que j'ai décrites dans ce Mémoire ont pour objet la détermination des chaleurs totales de vaporisation, sous diverses pressions, des liquides de volatilité moyenne, c'est-à-dire de ceux qui bouillent entre + 35° et + 160° sous la pression ordinaire de l'atmosphère. J'ai réservé pour un autre Mémoire, que je publierai prochainement, mes recherches sur les liquides plus volatils et sur les gaz liquéfiés par compression.

Pour les liquides de volatilité moyenne j'ai dû employer deux méthodes très-différentes, et il est utile de faire l'examen critique de ces méthodes, afin de juger jusqu'à quel point leurs résultats sont comparables.

Dans la première méthode le liquide est mis en ébullition, sous diverses pressions, dans une chaudière, et l'on détermine la quantité de chaleur que sa vapeur abandonne au calorimètre dans lequel elle se condense. Cette méthode ne peut être appliquée que lorsque la vapeur se dégage de la chaudière avec une température notablement supérieure à celle de l'eau du calorimètre. On ne peut pas s'en servir pour les liquides très-volatils, ni même pour ceux de volatilité moyenne, quand on les fait bouillir sous des pressions faibles où leur température d'ébullition s'approche beaucoup de celle de l'air ambiant. L'appareil doit être en métal si l'on veut atteindre des pressions de 10 à 12 atmosphères;

enfin, pour éviter, ou du moins amoindrir considérablement, les erreurs qui pourraient résulter des perturbations extérieures, il faut donner à l'appareil de grandes dimensions, et apporter les soins les plus scrupuleux à sa parfaite exécution.

Les liquides sur lesquels on peut opérer par cette méthode doivent satisfaire aux conditions suivantes :

1° On doit pouvoir les obtenir en quantité suffisante, au moins 2 ou 3 kilogrammes;

2° La substance doit être absolument pure; la présence d'une petite quantité d'une matière étrangère volatile peut troubler sensiblement les résultats, et elle n'exerce pas la même influence sous toutes les pressions;

3° Elle ne doit pas s'altérer, ni subir de modification isomérique permanente ou passagère, aux températures élevées auxquelles elle bout sous de hautes pressions;

4° Elle ne doit pas agir chimiquement sur les parois métalliques de l'appareil, parce qu'il en résulterait des décompositions qui fausseraient les résultats.

Ces conditions limitent beaucoup le nombre des substances sur lesquelles on peut tenter des expériences de ce genre. La chimie minérale ne nous en fournit que trois qui se distinguent par leur neutralité et par leur grande stabilité, savoir : l'eau, le sulfure de carbone et le chlorure de carbone $C^2 Cl^8$; les autres liquides de volatilité moyenne sont des acides énergiques, ou des chlorures et brômures qui attaquent les métaux à haute température. Les liquides neutres de la chimie organique que l'on peut obtenir purs, en grande quantité, qui ne se décomposent pas à haute température et qui n'attaquent pas le laiton, sont également peu nombreux. Ceux que j'ai choisis et qui sont les seuls que

j'ai pu me procurer en quantité suffisante, ne satisfont pas tous aux conditions que j'ai énumérées. Ainsi, on ne connaît encore aucun procédé pour préparer l'acétone et le chloroforme purs et en grande quantité. L'alcool s'altère probablement par ébullition sous haute pression, peut-être même subit-il des modifications passagères par lesquelles on expliquerait la forme sinueuse que nous avons trouvée à la courbe des chaleurs totales (page 819). Les éthers composés sont difficilement préparés purs en grande quantité, et la plupart sont altérés par une ébullition prolongée sous haute pression. Enfin les nombreux composés neutres, obtenus par substitution du chlore ou du brôme à la place de l'hydrogène, attaquent les métaux de l'appareil pendant l'ébullition sous haute pression, ainsi que j'ai pu le reconnaître pour le chloroforme et pour le chlorure de carbone.

La plus grande difficulté que l'on rencontre dans ce genre de recherches est donc de trouver des substances sur lesquelles on puisse opérer avec confiance : le peu de concordance que l'on remarque, quelquefois, dans les expériences faites sous des pressions égales doit être attribué à l'impureté des substances, ou à l'altération qu'elles subissent pendant des ébullitions prolongées sous haute pression. Je dois faire remarquer, en outre, que dans toutes les expériences que j'ai faites sur des substances dont la pureté absolue ne m'était pas démontrée, j'ai divisé, à dessein, la matière totale dont je pouvais disposer, en plusieurs portions séparées par distillation fractionnée, et j'ai fait, successivement, des expériences sur chacune de ces portions, en les faisant bouillir sous des pressions sensiblement égales. Si la substance était parfaitement homogène, on ne trouverait entre les résultats

des expériences individuelles que les différences provenant des erreurs d'observation ; mais si cette homogénéité n'existait pas, les différences pourraient provenir, en grande partie, de ce que le liquide condensé dans le calorimètre n'avait pas toujours la même composition chimique. Si j'avais mis dans la chaudière, pour chaque expérience, le même liquide non fractionné par une distillation préliminaire, et si j'avais conduit chaque fois l'opération de la même manière, il est évident que je n'aurais pas obtenu de plus grandes différences entre les résultats partiels pour les liquides impurs que pour ceux qui étaient d'une pureté parfaite.

Ces considérations expliquent pourquoi les expériences que j'ai faites par cette première méthode sur l'eau, sur le sulfure de carbone, la benzine, l'éther et le chlorure de carbone C^2Cl^8 donnent des courbes parfaitement continues, tandis que celles qui ont porté sur l'alcool, l'acétone et le chloroforme ne présentent pas la même régularité.

Dans cette première méthode pour déterminer les chaleurs totales de vaporisation d'une substance sous une pression F, la vapeur arrive, *saturée,* dans le calorimètre avec la quantité de mouvement que lui a donné le calorique qu'elle a pris dans la chaudière; la vapeur s'y condense totalement en reprenant l'état de repos, et nous admettons que la chaleur prise par le calorimètre résulte de la transformation en chaleur de tous les mouvements que la vapeur apporte dans le calorimètre et qui s'anéantissent, ou se transforment en mouvements vibratoires dont les effets ne nous sont pas tous connus, par le fait du passage de la vapeur à l'état liquide dans les conditions où le liquide reste dans le calorimètre. Pour obtenir la *chaleur totale,* nous ajoutons

à la quantité de chaleur mesurée sur le calorimètre celle que le liquide abandonnerait encore à ce même calorimètre s'il descendait de la température finale qu'il y a prise jusqu'à 0°.

En résumé, l'expérience nous donne une somme totale d'effets, dont les causes partielles ne peuvent pas encore être formulées aujourd'hui avec précision. La première valeur qu'il y aurait le plus grand intérêt de connaître, et qui est également une somme, c'est la *quantité de mouvement* que possède la vapeur quand elle arrive dans le calorimètre. On pourrait la calculer théoriquement d'après les principes de la mécanique, si l'on avait tous les éléments dont elle dépend. Nous en connaissons aujourd'hui l'un des plus importants, la force élastique que possède la vapeur saturée aux diverses températures; mais nous n'avons encore aucun moyen de connaître la densité de cette vapeur saturée. Cette densité ne peut pas être calculée d'après la *densité théorique* que l'on déduirait de la formule chimique de la substance (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, tome LXIII, page 45); il faut la déterminer par des expériences directes, et jusqu'à présent je n'ai réalisé aucun procédé qui la donne avec certitude.

La seconde méthode opère d'une manière inverse; on ne détermine pas la quantité de chaleur que la vapeur saturée sous la pression F abandonne à un calorimètre dans lequel elle se condense; on cherche, au contraire, à connaître quelle est la quantité de chaleur que prend un liquide volatil pour se réduire en vapeur et pour sortir du calorimètre à l'état de fluide élastique dans les conditions thermométriques et dynamiques que l'expérience réalise. Si la transmission de

la chaleur du calorimètre à la substance volatile était instantanée, si le passage rapide de cette vapeur à travers les boîtes du calorimètre n'exigeait pas un excès de pression sur la pression F de l'atmosphère artificielle qui s'oppose à la vaporisation, on pourrait admettre que la vapeur sort du calorimètre à l'état de saturation, et qu'à chaque instant elle a la même température que l'eau du calorimètre. En un mot, la *chaleur totale*, calculée d'après cette expérience, en admettant que le liquide volatil a été mis primitivement à 0° dans le calorimètre, serait précisément la même que celle que l'on trouverait, par la première méthode, si cette vapeur saturée était recueillie dans un second calorimètre, où elle se condenserait et reprendrait l'état liquide à 0°. Les résultats obtenus par les deux méthodes seraient donc, dans ce cas, parfaitement comparables.

Mais ces conditions sont loin de se réaliser dans la pratique :

1° Pour que l'expérience puisse donner des résultats suffisamment précis, il faut que la vaporisation de la substance soit rapide dans le calorimètre ; la vapeur doit donc prendre une grande vitesse, surtout pour les très-faibles pressions où elle a une densité très-petite. Cette grande vitesse ne peut être produite que par un excès assez grand de pression de la vapeur au moment de sa sortie du liquide bouillant sur celle qu'elle possède à sa sortie du calorimètre, et que l'on peut admettre comme sensiblement égale à celle de l'atmosphère artificielle. Ainsi, dans son passage à travers les boîtes du calorimètre, la vapeur subit une détente successive, considérable par rapport à sa faible force élastique initiale, et qui absorbe une certaine quantité de chaleur ;

elle ne sort donc pas du calorimètre à l'état de saturation. Pour diminuer autant que possible la détente de la vapeur et son éloignement de la saturation, j'ai donné de grandes sections aux boîtes et aux tubes du calorimètre que la vapeur doit traverser. Mais alors, peut-on répondre que la vapeur sort, à chaque instant, du calorimètre en équilibre de température avec l'eau qu'il contient?

2° Le passage de la chaleur de l'eau du calorimètre dans le liquide qui se vaporise est loin d'être instantané.

Il en résulte que le calorimètre ne fournit pas au liquide, à chaque instant, la quantité de chaleur que lui enlève la vapeur qui s'en dégage. Le liquide volatil descend donc, nécessairement, au-dessous de la température du calorimètre, et d'autant plus que la vaporisation est plus rapide. La vapeur n'est donc pas, à chaque instant, saturée pour la température que marque le thermomètre du calorimètre; elle l'est pour une température inférieure, qu'il serait bien difficile de déterminer. Si la vapeur ne subissait pas de détente dans les boîtes du calorimètre, si le liquide volatil n'avait aucune cohésion moléculaire s'opposant à sa vaporisation, on pourrait admettre que la vapeur s'échappe saturée du liquide à la température où sa force élastique fait équilibre à la pression de l'atmosphère artificielle. Mais nous savons que la vapeur, au moment où elle se dégage du liquide, a une force élastique plus grande, et de plus que l'ébullition du liquide peut être beaucoup retardée par la cohésion moléculaire que nous avons trouvée souvent très-grande pour les liquides les plus volatils (pages 587 et 600).

Ainsi, dans cette seconde méthode, il est très-difficile de préciser les conditions thermométriques et dynamiques dans

lesquelles la vapeur sort du liquide et finalement du calorimètre. Elles ne peuvent pas être déterminées avec exactitude par des observations spéciales faites, dans l'expérience même, à l'aide d'appendices convenables ajoutés à l'appareil. J'ai préféré laisser à l'appareil sa simplicité primitive, sauf à rechercher plus tard, et par des expériences spéciales, la valeur des corrections qui peuvent être amenées par ces causes perturbatrices. C'est surtout en appliquant cette méthode aux liquides les plus volatils, aux gaz liquéfiés par compression, que l'on peut faire bouillir dans le calorimètre sous de très-fortes pressions, qu'il a été possible d'étudier les effets calorifiques produits par la détente des vapeurs depuis leur état de saturation; ces recherches trouveront donc leur place dans le Mémoire dont j'ai déjà annoncé la publication prochaine.

Pour le moment, je me suis contenté de calculer deux espèces X et X′ de chaleur totale ; elles répondent aux deux hypothèses suivantes :

1° Le liquide volatil est placé à 0° dans le calorimètre ; à chaque instant, pendant la vaporisation, il bout sous la pression F de l'atmosphère artificielle, de sorte que la vapeur sort saturée du calorimètre sous la pression F, sans se détendre et sans enlever au calorimètre une nouvelle quantité de chaleur pour se mettre en équilibre de température avec l'eau de ce calorimètre. C'est la valeur de X′ de nos tableaux; elle correspondrait à une température d'ébullition T sous la pression F de l'atmosphère artificielle. La valeur de X′ est évidemment trop grande, puisque la vapeur, qui sort saturée du liquide à la température T, enlève de la chaleur au calorimètre pour passer de T à θ ; d'un autre côté,

nous la rapportons à une température d'ébullition T trop basse, car la vapeur s'échappe du liquide avec une force élastique plus grande que F.

2° Le liquide étant toujours placé dans le calorimètre avec la température 0°, on suppose que l'ébullition se fait encore sous la pression F indiquée par le manomètre de l'atmosphère artificielle, par conséquent que la vapeur s'échappe constamment du liquide, saturée pour la température T, mais qu'en parcourant les boîtes du calorimètre, elle enlève la quantité de chaleur qui lui est nécessaire pour élever sa température de T à la température moyenne $\frac{\theta + \theta'}{2}$ du calorimètre pendant la durée de la vaporisation. Nous avons désigné par X cette nouvelle chaleur totale, qui est naturellement plus petite que X'. Nous supposons encore qu'elle correspond à la température d'ébullition T où la vapeur saturée a une force élastique F, tandis qu'en réalité le liquide bout sous une pression plus grande que F, par suite la vapeur se dégage saturée pour une température plus élevée que T. La valeur de y, que nous avons retranchée de X' pour obtenir X, est donc trop grande, puisque la vapeur se surchauffe moins que de $\frac{\theta + \theta'}{2} - T$. Elle est trop grande par une autre cause : par suite de la rapidité de circulation de cette vapeur très-dilatée, elle n'atteint probablement pas la température du calorimètre.

En résumé, les considérations que je viens de développer prouvent que X' dépasse la valeur de la chaleur totale de vaporisation qui correspond à la pression F; mais elles démontrent aussi que X est trop petit.

Cette conclusion est d'accord avec celle que l'on déduit du

tracé graphique : la courbe donnée par les expériences de la première méthode, prolongée au sentiment, passe toujours dans l'intervalle que laissent entre eux les deux arcs de courbe qui ont pour ordonnées les valeurs de X et de X' obtenues par les expériences de la seconde méthode. J'ai tenu compte de cette observation dans le choix que j'ai fait de la première des données nécessaires au calcul de mes formules d'interpolation.

Mes recherches sur les chaleurs de vaporisation des liquides très-volatils, et sur les absorptions de chaleur qui ont lieu dans les détentes de leurs vapeurs, fourniront le moyen de calculer les corrections avec plus de certitude.

Les courbes graphiques et les formules d'interpolation qui représentent les chaleurs totales de vaporisation d'une même substance sous différentes pressions montrent, toutes, que cette chaleur totale va en augmentant avec la pression, ainsi que je l'avais déjà trouvé pour l'eau. Ces courbes, à l'exception de celle que j'ai trouvée pour l'alcool, paraissent très-simples, et elles ne s'éloignent pas beaucoup de la ligne droite. Elles tournent leur concavité vers l'axe des températures d'ébullition, de sorte que l'augmentation de la chaleur totale s'affaiblit avec l'élévation de la température d'ébullition, et surtout avec l'augmentation de la pression.

J'inscris, dans un seul tableau, les valeurs que prennent les constantes de la formule parabolique

$$X = A + BT + CT^2$$

pour les diverses substances sur lesquelles j'ai pu expérimenter ; T représente la température d'ébullition.

	A	B	C
Eau	606,5	+ 0,305	0
Sulfure de carbone	90,0	+ 0,14601	— 0,0004123
Alcool	Courbe sinueuse, que je n'ai pas cherché à représenter par une formule.		
Éther	94,0	+ 0,4500	— 0,0005555
Benzine	109,0	+ 0,2443	— 0,0001315
Chloroforme	67,0	+ 0,1375	0
Chlorure de carbone $C^2 Cl^8$	52,0	+ 0,1463	— 0,000172
Acétone	140,5	+ 0,3664	— 0,000516

La constante A représente la chaleur totale de vaporisation de la substance en ébullition à 0°;

B a des valeurs très-différentes pour les diverses substances. Mais il ne faut pas oublier que la variable indépendante T est prise sur le thermomètre centigrade, dont la graduation arbitraire n'a aucun rapport défini avec les éléments physiques de la substance;

Enfin, la constante C est toujours très-petite, et on ne peut déterminer sa valeur approchée que pour les substances d'une pureté parfaite et qui ne subissent ni altération ni modification moléculaire dans nos appareils.

Je ne pense pas qu'il soit opportun de discuter maintenant la forme des courbes graphiques; ni la nature des formules qui pourraient représenter la loi du phénomène. Pour pouvoir le faire avec fruit, il est nécessaire de connaître les densités *réelles* que les vapeurs saturées présentent aux températures d'ébullition sous les différentes pressions. Ces densités suivent, probablement, des lois compliquées et très-variables pour les diverses substances, de sorte qu'elles peuvent exercer une grande influence sur les formules qui représentent les chaleurs totales de vaporisation, telles que

nous les trouvons par expérience. Ainsi, les formules théoriques qui expriment les chaleurs totales de vaporisation pourraient représenter des lignes droites, si les vapeurs saturées suivaient les lois simples que l'on a admises longtemps pour les gaz permanents; tandis que l'expérience directe donnerait des courbes variables, dont la courbure serait due aux anomalies que les vapeurs présentent par rapport à ces lois.

CHALEUR LATENTE DE VAPORISATION

DANS LES GAZ.

On admet généralement que lorsqu'un liquide s'évapore dans un courant de gaz, il absorbe la même quantité de chaleur que s'il se dégageait par ébullition sous une pression égale à celle que la vapeur prend dans ce gaz. Cette proposition paraît, en effet, très-probable à priori ; j'ai cru néanmoins qu'il était nécessaire de la vérifier par des expériences directes.

L'appareil que j'ai employé pour ces recherches est disposé de la manière suivante :

Un grand réservoir, d'une capacité V, contient de l'air comprimé à la température t, et sous la pression H ; cet air pèse

$$V \,.\, 1^{gr},2937 \frac{1}{1+\alpha t} \cdot \frac{H}{760}.$$

L'air s'écoule de ce réservoir, pendant l'expérience, avec une vitesse parfaitement uniforme, que l'on obtient à l'aide de la vis régulatrice de la figure 9, planche I ; il traverse un serpentin métallique contenu dans une cuve pleine d'eau, que l'on maintient à une température constante t'. De là, il se rend dans un calorimètre, à plusieurs boîtes superposées, dont la figure 11, planche II, représente une coupe verticale.

Ce calorimètre est semblable à celui qui m'a servi pour déterminer la chaleur spécifique des gaz. On a placé dans la

boîte inférieure A le liquide que l'on veut vaporiser. L'air sec arrive dans la boîte A par la tubulure inclinée *abc* qui descend jusque vers le fond de la boîte ; une capsule renversée *de*, dentelée sur son pourtour, est soudée au tube *abc* ; enfin on a fixé sur la paroi cylindrique de la boîte un tronc de cône creux en laiton *fghi*, dont le bord *gh* est également dentelé. Lorsque la boîte contient le liquide à vaporiser, l'air sec arrive par la tubulure *abc*, se rend sous la capsule *de*, dont il sort en bulles nombreuses en traversant le liquide par les dentelures du pourtour. L'air est arrêté par le cône supérieur, et ne trouve passage que par les dentelures du contour *gh*. On a cherché ainsi à réaliser les conditions les plus favorables à la saturation. L'air, saturé de vapeur dans la boîte A, traverse successivement les boîtes supérieures, et sort du calorimètre en équilibre de température avec l'eau qu'il contient.

L'air n'est probablement pas saturé de vapeur quand il sort du calorimètre ; le froid produit par la vaporisation fait descendre la température du liquide volatil au-dessous de celle de l'eau qui l'environne. L'air est saturé au sortir du liquide, mais il se réchauffe en parcourant les boîtes supérieures, et il perd alors les conditions de la saturation.

L'air arrive dans le calorimètre avec une vitesse uniforme et à une température constante t' ; mais il en sort avec une température variable qui est, à chaque instant, celle que montre le thermomètre du calorimètre. Si θ est la température initiale du calorimètre, et θ' sa température finale, on peut admettre que la totalité de l'air sort du calorimètre à la température $\frac{\theta + \theta'}{2}$; ainsi l'air s'est refroidi de $t' - \frac{\theta + \theta'}{2}$.

A la fin de l'expérience, on arrête l'arrivée de l'air, et l'on mesure la pression H' dans le réservoir. Le poids de l'air resté dans le réservoir est donc

$$V.1,2937 \frac{1}{1+\alpha t} \cdot \frac{H'}{760},$$

et le poids de l'air qui s'est écoulé pendant l'expérience est

$$V.1,2937 \frac{1}{1+\alpha t} \cdot \frac{H-H'}{760}.$$

Si c exprime la chaleur spécifique de l'air en poids, la quantité de chaleur que l'air a abandonnée au calorimètre est

$$V.c.1,2937 \frac{1}{1+\alpha t} \frac{H-H'}{760} \left(t' - \frac{\theta+\theta'}{2}\right).$$

Soient

M la valeur calorifique du calorimètre et de ses appendices ;
P le poids du liquide placé primitivement dans le calorimètre ;
q la quantité de chaleur que prend l'unité de poids de ce liquide pour monter de o à θ.

La quantité de chaleur nécessaire pour élever de o à θ le calorimètre chargé sera

$$M\theta + Pq.$$

La température du calorimètre est θ' à la fin de l'expérience, le poids du liquide non vaporisé est P'; soit q' la quantité de chaleur que l'unité de poids du liquide prend pour s'échauffer de o à θ'. La quantité de chaleur qui élèverait de o à θ' le calorimètre, tel qu'il est à la fin de l'expérience, est

$$M\theta' + P'q'.$$

Le calorimètre a donc perdu, pendant l'expérience, une quantité de chaleur

$$M(\theta - \theta') + Pq - P'q'.$$

Il faut retrancher de cette quantité totale la petite portion qui est produite par les perturbations extérieures; je me contente de faire la correction sur la différence $\theta - \theta'$, en opérant comme je l'ai dit (page 783). Je désigne par τ la différence ainsi corrigée.

Le poids du liquide vaporisé est $P - P'$; si X est sa chaleur totale de vaporisation dans les conditions où il a pris l'état gazeux, on doit avoir

$$(P - P')\tau = MX + Pq - P'q' + Vc.1,2937\,\frac{1}{1+\alpha t}\,\frac{H - H'}{760}\left(t - \frac{\theta + \theta'}{2}\right).$$

Le liquide se vaporisait au commencement de l'expérience à la température θ, et vers la fin à la température θ'; nous admettrons qu'il s'est vaporisé, constamment, à la température moyenne $\frac{\theta + \theta'}{2}$; ainsi la chaleur totale est celle qui correspond à la pression F, c'est-à-dire celle de la vapeur saturée à la température $\frac{\theta + \theta'}{2}$.

Soient :

P le poids du liquide placé dans le calorimètre;
P' celui qui y reste à la fin;
$P - P'$ sera le poids du liquide vaporisé;
P'' le poids de l'air qui a traversé le calorimètre;
T la température constante avec laquelle il arrive dans le calorimètre;
θ la température initiale de l'eau du calorimètre;
θ' la température finale d°

A et K les deux constantes de la formule de correction pour les causes perturbatrices ;

τ l'abaissement de température du calorimètre pendant l'expérience, corrigé pour les causes perturbatrices ;

M la valeur en eau du calorimètre avec l'eau contenue;

D la durée en minutes de la vaporisation ;

t la température moyenne de l'air au sortir du calorimètre;

$T - t$ l'abaissement de température qu'il a subi dans le calorimètre;

$M\tau$ la quantité de chaleur fournie par le calorimètre, après correction des causes extérieures;

$P''.0{,}237\,(T - t)$ la quantité de chaleur donnée au calorimètre par l'air qui l'a traversé ;

$Pq - P'q'$ la quantité de chaleur fournie pendant l'expérience par le liquide volatil placé dans le calorimètre ;

λ la chaleur prise par la vaporisation de l'unité de poids du liquide dans les conditions de l'expérience ;

Q la quantité de chaleur que le liquide vaporisé prendrait si, à l'état liquide, sa température s'élevait de 0° à $\frac{\theta + \theta'}{2}$, moyenne des températures sous lesquelles la vaporisation s'est effectuée.

Je donne dans les tableaux suivants les valeurs numériques de ces divers éléments, telles qu'elles ont été fournies par chaque expérience. Je commencerai par les expériences que j'ai faites sur l'évaporation de l'eau dans le courant d'air.

PREMIÈRE SÉRIE.

Valeur en eau du calorimètre et de ses appendices métalliques,	30gr,913
Eau placée dans le calorimètre,	601, 070
	M = 631, 983

Thermomètre n° 28. Log M = 2,8007033

	I	II	III	IV
P	60gr,82	36,58	32,68	28,60
P′	57gr,66	32,68	28,60	23,98
P — P′	3gr,160	3,90	4,08	4,62
P″	295gr,60	333,22	335,65	394,68
T	15°,40	16,21	15,90	17,31
θ	17°,33	19,31	19,82	19,24
θ′	13°,95	15,06	15,44	14,55
A	0°,0741	0,0796	0,0815	0,0772
K	— 0°,0172	— 0,0236	— 0,0228	— 0,0247
τ	2°,5873	3,4828	3,6907	3,9870
D	46′	35	27	32
t	15°,56	17,15	17,65	16,75
T — t	— 0°,16	— 0,94	— 1,66	+ 0,56
Mτ	1635,12	2201,08	2332,50	2519,70
P″.0,237 (T — t)	—11,21	—70,44	—126,07	+52,37
Pq — P′q′	249,65	214,20	206,14	201,36
λ	592,90	601,24	591,08	600,30
Q	15,64	15,68	17,63	16,89
X	608,54	616,92	608,71	617,19

On déduit de là, pour moyenne, X = 612,84

pour une température moyenne de vaporisation = 16°,46 moyenne des $\frac{\theta+\theta'}{2}$.

DEUXIÈME SÉRIE.

Faite avec un autre calorimètre.

Valeur en eau du calorimètre et de ses appendices métalliques, 26gr,57
Eau placée dans le calorimètre, 693, 22

M = 719, 79

Thermomètre n° 25. Log M = 2,8572058

	I	II	III
P	41gr,32	37,33	42,56
P'	37gr,31	32,88	37,89
P — P'	4gr,01	4,45	4,67
P''	311gr,34	354,75	357,35
T	18°,81	20,66	21,01
θ	19°,79	20,02	19,93
θ'	16°,17	16,06	16,09
A	0°,0457	0,0491	0,0460
K	— 0°,0322	— 0,0508	— 0,0450
τ	2°,9800	3,1963	3,1754
D	41'	43	43
t	17°,85	17,86	17,85
T — t	+ 0°,96	+ 2,80	+ 3,16
Mτ	2359,01	2300,70	2285,60
P'',0,237 (T — t)	+68,26	+235,41	+267,63
Pq — P'q'	214,01	219,30	236,58
λ	605,30	605,58	610,46
Q	17,97	18,04	18,01
X	623,27	623,62	622,67

Moyenne X = 623,18

pour la température moyenne de vaporisation = 18°,01 moyenne des $\frac{\theta + \theta'}{2}$.

J'ai trouvé dans mon Mémoire sur les chaleurs latentes de vaporisation de l'eau sous diverses pressions (t. XXI, page 726) que la chaleur totale était représentée, pour l'eau, par la formule

$$\lambda = 606,5 + 0,305\ T.$$

Cette formule donne pour la première série 611,53 au lieu de 612,84 donnée par les expériences ; ces nombres diffèrent à peine.

Pour la seconde série la même formule donne 612,00, au lieu de 623,18 fourni par l'expérience; la différence est ici beaucoup plus considérable.

Il faut remarquer qu'une substance aussi peu volatile que l'eau, aux basses températures, se prête difficilement à des expériences de ce genre ; le poids du liquide volatilisé est, en effet, toujours très-faible relativement à celui de l'air qui produit la vaporisation. On est obligé de faire durer l'expérience longtemps, 40 ou 50 minutes, pour obtenir la vaporisation d'une quantité suffisante d'eau ; les corrections pour les causes perturbatrices extérieures forment alors une fraction considérable de l'effet total, et comme elles ne peuvent pas être déterminées avec une certitude complète, elles influeront sensiblement sur la valeur de la chaleur de vaporisation que l'on calculera d'après les éléments de l'expérience.

Alcool.

Thermomètre n° 28. Log M = 2,8007033

	I	II	III	IV	V
P	21gr.,94	29,96	15,46	26,69	33,19
P'	8gr.,54	15,46	4,50	11,48	17,19
P — P'	13gr.,40	14,50	10,96	15,21	16,00
P''	430gr.,10	284,99	264,54	302,18	306,18
T	5°,73	12,31	12,39	12,10	12,11
θ	6°,94	14,15	13,24	14,50	14,77
θ'	2°,62	8,85	9,19	8,95	8,99
A	0,1365	0,1562	0,08216	0,07622	0,08092
K	0,0179	0,0344	0,01902	0,02131	0,02207
τ	4°,6344	5,0415	3,8279	5,3377	5,5853
D	38'	26	24	26	26
t	4°,52	11,33	10,99	11,52	11,64
T — t	+ 1°,21	+ 0,98	+ 1,40	+ 0,58	+ 0,47
Mτ	2928,90	3186,10	2419,20	3373,80	3529,80
P''.0,237 (T — t)	+ 123,34	+ 66,19	+ 87,77	+ 41,54	+ 34,11
Pq — P'q'	72,238	162,58	92,05	160,91	190,37
λ	233,17	235,51	237,14	235,10	234,64
Q	2,64	6,45	6,28	6,57	6,66
X	235,813	241,96	243,42	241,67	241,30

On déduit de là, par l'expérience I, X = 235,813

Température moyenne de vaporisation, 4°,78

Comme moyenne des expériences II, III, IV et V, X = 242,09

Température moyenne de vaporisation 11°,58 moyenne des $\frac{\theta + \theta'}{2}$.

112.

Éther.

PREMIÈRE SÉRIE.

Thermomètre n° 28. Log M = 2,8007054

	I	II	III
P	33,33 gr.	38,07	26,93
P'	0,14 gr.	1,00	1,85
P — P'	33,19 gr.	37,07	35,08
P''	82,11 gr.	73,09	62,24
T	7°,61	7,31	6,69
θ	6°,14	5,52	4,86
θ'	1°,75	0,55	0,18
A	0°,0721	0,0705	0,0677
K	0°,0160	0,0131	0,0130
τ	4°,7021	5,2510	4,9476
D	10'	9	8
t	3°,06	2,45	2,12
T — t	+ 4°,55	+ 4,86	+ 4,57
Mτ	2971,60	3318,50	3126,80
P''.0,237 (T — t)°	+88,54	+84,19	+67,41
Pq — P'q'	108,17	108,58	90,44
λ	95,459	94,721	93,635
Q	2,084	1,605	1,340
X	97,543	96,326	94,975

Moyenne X = 96,281

Température moyenne de vaporisation, = 3°,16 = moyenne des $\frac{\theta + \theta'}{2}$.

Éther.

DEUXIÈME SÉRIE.

Thermomètre n° 28. Log M = 2,8007054

	I	II	III	IV
P	41gr.,16	42,17	45,09	44,66
P'	0gr.,17	0,47	1,09	1,68
P — P'	40gr.,99	41,70	44,00	42,98
P''	87gr.,52	73,20	68,77	63,09
T	10°,91	10,49	10,26	10,41
θ	9°,45	12,81	13,27	13,62
θ'	3°,97	7,03	7,14	7,62
A	0°,0743	0,0727	0,0721	0,0739
K	— 0°,0058	— 0,0122	— 0,0090	0,0000
τ	5°,7257	5,9426	6,2719	6,1319
D	9'	8	8	7
t	5°,78	9,06	9,68	10,14
T — t	+ 5°,13	+ 1,43	+ 0,58	+ 0,27
Mτ	3618,50	3755,60	3963,70	3875,30
P''.0,237 (T — t)	+106,41	+24,84	+ 9,45	+ 4,04
Pq — P'q'	205,99	284,61	311,16	312,03
λ	95,899	97,482	97,370	97,520
Q	3,563	5,308	5,426	5,651
X	99,462	102,790	102,796	103,171

Moyenne X = 102,055

Température moyenne de vaporisation = 9°,36 = moyenne des $\frac{\theta + \theta'}{2}$.

Sulfure de carbone.

PREMIÈRE SÉRIE.

Thermomètre n° 28. Log M = 2,8007033

	I	II	II	IV
P	39,11 gr.	37,71	40,31	62,00
P′	2,39 gr.	4,76	5,97	2,19
P — P′	36,72 gr.	32,95	34,34	59,81
P″	97,35 gr.	75,98	76,57	108,15
T	6°,70	5,50	6,85	11,18
θ	5°,09	5,25	5,31	13,79
θ′	0°,49	1,02	0,90	5,91
A	0°,0662	0,0689	0,0691	0,0804
K	0°,0253	0,0426	0,0329	0,0260
τ	4°,9382	4,4906	4,6689	8,0369
D	13′	10	10	11
t	2°,31	2,85	2,90	9,08
T — t	+ 4°,39	+ 2,65	+ 2,95	+ 2,10
Mτ	3120,80	3838,00	2950,60	5131,90
P″. 0,237 (T — t)	+101°,29	+47,72	+53,53	+53,83
Pq — P′q′	46,63	46,41	49,180	194,94
λ	89,017	88,987	88,914	89,963
Q	0,656	0,736	0,729	2,317
X	89,673	89,723	89,643	92,280

On déduit de là : comme moyenne des expériences I, II et III, X = 89,68

Température moyenne de vaporisation 3°,01 = moyenne des $\frac{\theta + \theta'}{2}$;

de l'expérience IV, X = 92,280

Température moyenne de vaporisation, 9°,85

Sulfure de carbone.

DEUXIÈME SÉRIE.

Thermomètre nº 25. Log M = 2,8572058

	I	II	III	IV
p	99,57 gr.	95,25	86,80	95,05
p'	0,63 gr.	5,84	4,63	0,44
p — p'	98,94 gr.	89,41	82,17	94,61
p''	133,61 gr.	108,03	103,95	106,76
T	16°,77	17,88	18,71	21,93
θ	18°,19	19,77	19,03	20,68
θ'	6°,78	9,42	9,59	9,85
A	0°,0475	0,0456	0,0479	0,0488
K	+ 0°,0055	— 0,0089	— 0,0263	+ 0,0436
τ	11°,5787	10,4919	9,5203	10,8328
D	20'	16	15	17
t	10°,93	13,66	13,61	13,92
T — t	+ 5°,84	+ 4,21	+ 5,10	+ 8,01
Mτ	8334,40	7552,00	6852,60	7797,50
p''.0,237 (T — t)	+184,93	—102,80	+125,64	+202,67
pq — p'q'	427,74	433,01	380,64	464,68
λ	90,430	90,457	89,557	89,472
Q	2,948	3,458	3,383	3,611
X	93,378	93,915	92,940	93,083

Moyenne X = 93,329

Température moyenne de vaporisation 14°,17 moyenne des $\frac{\theta + \theta'}{2}$.

Les valeurs que nous venons de trouver pour les chaleurs de vaporisation des liquides volatils dans l'air ont cependant besoin de subir une correction importante. Nous avons admis, en effet, que pendant sa vaporisation dans le courant d'air, le liquide était constamment en équilibre de température avec l'eau du calorimètre. Mais l'expérience montre qu'il n'en est rien, et que le liquide est toujours notablement au-dessous de cette température. La différence est d'autant plus grande que le liquide est plus volatil, et que le courant d'air est plus rapide. Les expériences suivantes ont été faites pour déterminer les abaissements de température que le liquide subit par le passage du courant gazeux, dans des conditions à peu près semblables à celles qui existaient dans les expériences précédentes.

On a enlevé les boîtes plates B, C, D du calorimètre de la figure 11, planche II, et l'on a terminé la tubulure qui joignait la boîte A avec la boîte B par un tube plus large, s'élevant au-dessus du calorimètre. On engageait dans cette tubulure un thermomètre à petite boule sphérique, qui descendait jusqu'au fond de la boîte A. Le liquide volatil ayant été placé dans la boîte A, et le calorimètre ayant reçu la quantité normale d'eau, on faisait l'expérience de la vaporisation dans le courant d'air comme d'habitude, et l'on notait simultanément, de minute en minute, le thermomètre dont la boule plongeait dans le liquide de la boîte A, ainsi que le thermomètre du calorimètre. On pouvait déterminer ainsi :

1° La différence maximum entre les deux thermomètres,

2° Les températures moyennes des deux thermomètres pendant la vaporisation.

Les tableaux suivants montrent les résultats que j'ai obtenus ainsi sur l'alcool, le sulfure de carbone et l'éther :

Expérience sur l'alcool.

Poids de l'alcool vaporisé		14gr,49	
θ température initiale du calorimètre		11°,53	
θ' température finale du calorimètre		7°,49	
Température de l'air arrivant dans le calorimètre		10°,00	
$\frac{\theta + \theta'}{2}$ température moyenne du calorimètre pendant la vaporisation		9°,27	Différence
Température moyenne du liquide volatil	id.	7°,57	= 1°,70
Différence maximum des deux thermomètres		1°,80	
Durée de la vaporisation		25'	
Poids de l'alcool vaporisé par minute		0gr,58	

Expérience sur le sulfure de carbone.

Poids du sulfure de carbone volatilisé		62gr,01	
θ température initiale du calorimètre		7°,23	
θ' température finale du calorimètre		1°,47	
Température de l'air arrivant dans le calorimètre		7°,10	
$\frac{\theta + \theta'}{2}$ température moyenne du calorimètre pendant la vaporisation		4°,17	Différence
Température moyenne du sulfure de carbone	id.	— 0°,59	= 4°,76
Différence maximum des deux thermomètres		5°,05	
Température la plus basse du sulfure de carbone		— 1°,05	
Durée de la vaporisation		12'	
Poids du sulfure de carbone vaporisé par minute		5gr,17	

Expériences sur l'éther.

	I.	II.	III.
Poids de l'éther vaporisé	20,70 gr.	40,00 gr.	39,70 gr.
θ température initiale du calorimètre	12°,50	13°,13	6°,80
θ' température finale du calorimètre	9°,95	8°,12	6°,80
Température de l'air arrivant dans le calorimètre	10°,20	9°,97	4°,27
$\frac{\theta + \theta'}{2}$ température moyenne du calorimètre pendant la vaporisation	10,86	9,97	4,27
Température moyenne de l'éther id.	3°,15	3°,05	— 1°,45
Différence moyenne des deux thermomètres	7°,71	6°,92	6°,62
Différence maximum des deux thermomètres	12°,09	9°,50	6°,62
Température la plus basse de l'éther	— 1°,40	— 0°,59	— 2°,94
Durée de la vaporisation	5'	7'	8'
Poids de l'éther vaporisé par minute	4,14 gr.	5,71	4,96

Ces expériences montrent clairement que le liquide volatil se trouve constamment, pendant sa vaporisation dans le courant d'air, beaucoup au-dessous de la température du calorimètre. Pour un même liquide volatil, la différence est d'autant plus grande que la vaporisation par minute est plus considérable, c'est-à-dire que le courant d'air est plus rapide et que la température du calorimètre est plus élevée. On peut en conclure :

1° La température $\frac{\theta + \theta'}{2}$, que nous avons admise comme égale à celle que le liquide présente pendant toute la durée de sa vaporisation, est trop élevée;

2° Si t représente la température réelle de vaporisation, il faudra retrancher de X la quantité de chaleur que la vapeur enlève au calorimètre pour s'élever de t à $\frac{\theta + \theta'}{2}$.

En résumé, pour que l'expérience fournisse tous les éléments nécessaires à la détermination précise de la chaleur de vaporisation dans l'air, il faut que l'on note, à chaque minute, la température que présente le liquide, afin qu'on puisse en déduire sa température moyenne pendant la vaporisation, par suite, la différence qu'elle présente avec la température moyenne du calorimètre. Cette précaution n'a pas été prise dans les expériences que j'ai relatées; mais je pense que l'on peut faire la correction, avec une approximation suffisante, en se fondant sur les expériences spéciales dont je viens de rendre compte.

La correction doit être très-petite pour l'eau, parce que la vaporisation de ce liquide est lente aux basses températures.

Dans un essai que j'ai fait pour m'en assurer, la température de l'eau descendait de 1° environ au-dessous de la température de l'eau ambiante du calorimètre ; ainsi la correction sur X serait moindre que 1; elle serait donc plus petite que les erreurs inévitables d'observation.

Pour l'alcool, nous avons trouvé (page 891):

Expérience	$X =$	235,81
	$\frac{\theta + \theta'}{2} =$	4°,78
Alcool vaporisé par minute		0gr,35

Or, dans l'expérience de la page 897 nous avons trouvé $\frac{\theta + \theta'}{2} - t = 1°,70$ pour une vaporisation par minute de 0gr,58. Nous admettrons que la différence des deux températures est proportionnelle à la quantité de liquide vaporisée par minute; alors $\frac{\theta + \theta'}{2} - t = 1°,02$ pour l'expé-

rience I de la page 891. En faisant cette correction, nous aurons

Pour l'expérience I	X = 235,35
	T = 3°,76

Nous avons admis comme moyennes des expériences II, III, IV et V sur l'alcool (page 891)

	X = 242,09
	$\frac{\theta + \theta'}{2}$ = 11°,58
Alcool vaporisé par minute	0^{gr},56

En admettant le même mode de calcul approximatif, nous trouverons comme moyenne des expériences II, III, IV et V de la page 891

$$X = 241,32$$
$$T = 9°,88$$

La courbe graphique (page 819) qui représente nos observations sur les chaleurs totales de vaporisation de l'alcool donne

T = 3°,76	X = 238,6
T = 9°,88	X = 243,2

Ces valeurs sont un peu plus grandes que celles qui ont été données par les expériences dans le courant d'air, après la correction que nous leur avons fait subir.

Nous avons trouvé pour l'éther (pages 892 et 893) :

	Première série.	Seconde série.
X =	96,28	102,05
$\frac{\theta + \theta'}{2}$ =	3°,16	9°,36
Éther vaporisé par minute	3^{gr},94	5,35

D'après l'expérience III de la page 898, où $\frac{\theta + \theta'}{2} = 4°,27$, l'éther vaporisé par minute étant de $4^{gr.},96$, la différence $\frac{\theta + \theta'}{2} - t$ a été trouvée de $4°,27$. Nous pouvons admettre, d'après notre règle de proportionnalité, que dans la première série la différence $\frac{\theta + \theta'}{2} - t$ est de $3°,40$; alors nous trouvons

$$X = 94,65$$
$$T = -0°,24$$

L'expérience II de la page 898 a donné $\frac{\theta + \theta'}{2} - t = 6°,92$ pour $\frac{\theta + \theta'}{2} = 9°,97$, et $5^{gr.},71$ d'éther vaporisé par minute ; nous la prendrons pour calculer la correction qui doit être faite à la seconde série des expériences sur l'éther (page 893) : nous trouvons alors

$$X = 98,94$$
$$T = +2°,88$$

La formule que j'ai adoptée (page 829) pour les chaleurs totales de vaporisation de l'éther, donne

$$T = -0°,24 \qquad X = 93,8$$
$$T = +2°,88 \qquad X = 95,4$$

Ainsi l'expérience a donné pour X des valeurs notablement plus grandes, surtout pour la température 2°,88.

Enfin, nous avons trouvé pour le sulfure de carbone (pages 894 et 895) :

X....	89,68	92,28	93,33
$\frac{\theta + \theta'}{2}$....	3°,01	9,85	14,17
Sulfure de carbone vaporisé par minute	$3^{gr.},18$	5,44	5,41

Nous n'avons qu'une seule expérience (page 897) dans laquelle nous ayons déterminé l'abaissement de température que subit le sulfure de carbone en se vaporisant dans le courant d'air; nous avons eu pour celle-ci $\frac{\theta+\theta'}{2} = 4^\circ,17$, $\frac{\theta+\theta'}{2} - t = 4^\circ,76$, pour $5^{gr.},17$ de sulfure de carbone vaporisé par minute. Ces conditions sont assez semblables à celles que nous avons eues dans la moyenne des expériences I, II, III de la page 894; la correction peut donc se calculer par proportionnalité.

Nous trouvons ainsi

$$X = 89,22$$
$$T = -0^\circ,08$$

Les deux moyennes suivantes ont des valeurs de $\frac{\theta+\theta'}{2}$ beaucoup plus élevées, de sorte que l'on obtiendra une correction trop faible, en la calculant par la simple proportionnalité. Quoi qu'il en soit, nous trouvons ainsi

$$X = 91,49 \qquad 92,54$$
$$T = 4^\circ,84 \qquad 9^\circ,16$$

D'après la formule de la page 811 on trouverait

T	X
$-0^\circ,08$	89,8
4,84	91,0
9,16	91,6

La première de ces valeurs calculées de X coïncide sensiblement avec celle de l'expérience. Les deux suivantes sont plus faibles, mais cela tient à ce que la correction que nous avons fait subir aux expériences pour la différence $\frac{\theta+\theta'}{2} - t$ est certainement trop faible par la raison que nous avons indiquée ci-dessus.

En résumé, les chaleurs totales, telles qu'on les trouve dans mes expériences sur la vaporisation dans un courant d'air, sont tantôt un peu plus grandes, tantôt un peu plus petites que celles que j'ai trouvées pour la vaporisation dans le vide. Les différences sont de l'ordre de celles qui peuvent provenir des incertitudes qui nous restent sur les températures moyennes de vaporisation du liquide volatil pendant l'expérience, lesquelles n'ont pas été déterminées directement. J'ai fait remarquer que la même incertitude règne sur les expériences de vaporisation dans le vide; les deux erreurs peuvent s'ajouter dans l'examen comparatif des résultats fournis par les deux méthodes.

Ainsi, malgré les petites variations que l'on remarque entre ces résultats, je pense que l'on peut admettre, sans erreur notable, que

La chaleur totale de vaporisation d'un liquide dans un courant gazeux est égale à celle que le même liquide absorbe quand il bout dans une atmosphère formée par sa propre vapeur, exerçant une pression égale à la force élastique que la vapeur du liquide prend réellement dans le courant gazeux.

Lorsqu'on détermine la vaporisation d'un même liquide volatil au milieu d'un courant d'air dans des conditions de température peu différentes, on peut s'en servir avec avantage pour déterminer d'autres éléments calorimétriques. Je citerai comme exemple l'usage qu'on peut en faire pour déterminer la chaleur spécifique des liquides aux températures habituelles de notre atmosphère. La figure 13, planche II, représente un appareil que j'ai disposé à cet effet.

Il se compose d'un calorimètre AD, dans lequel on place le liquide dont on veut déterminer la chaleur spécifique. Ce calorimètre renferme un vase cylindrique EF qui reçoit le liquide à vaporiser, et qui est fixé au calorimètre extérieur. Ce cylindre est muni, intérieurement, de plusieurs disques découpés qui forcent l'air saturé de vapeur à circuler hélicoïdalement avant de s'échapper par la tubulure *cd*. Un tube *ab* muni en bas d'un entonnoir, à bord dentelé, amène l'air au milieu du liquide à vaporiser, de sorte que l'air traverse ce liquide en petites bulles nombreuses. L'appareil calorimétrique est fixé invariablement au support QBC par le tube *ab* qui est ajusté par un bouchon sur la traverse horizontale M*a*. Cette même traverse porte le thermomètre T qui donne la température du calorimètre. Enfin, l'agitateur *fmn* qui remue constamment le liquide du calorimètre est dirigé, dans son oscillation verticale, par la colonne QBC sur laquelle glisse l'anneau portant l'agitateur.

Voici maintenant la manière de procéder : l'appareil étant débarrassé de tout liquide, on introduit dans le cylindre EF, par la tubulure *ab*, un poids *p* du liquide volatil, de sulfure de carbone par exemple, que l'on détermine exactement par la pesée de l'appareil sur une balance. On verse dans le calorimètre extérieur de l'eau qui le remplit presque exactement, et dont on détermine également le poids P. L'appareil étant remis en place, on fait marcher l'agitateur, et l'on note la variation de température que le thermomètre T subit pendant 5 minutes par les circonstances extérieures.

On fait arriver alors par le tube *ab* un courant d'air sec, dont la température constante T est bien connue. Cet air traverse en bulles le sulfure de carbone du cylindre EF et le

vaporise en peu de temps; on note de minute en minute la température du thermomètre T. Quand celle-ci ne change plus sensiblement, le sulfure de carbone s'est complétement vaporisé; on arrête l'arrivée de l'air, et l'on suit pendant 5 minutes la variation que le thermomètre T subit par les causes extérieures.

Les observations des périodes initiale et finale permettent de calculer les constantes de la formule

$$\Delta\theta = A\ (\theta - t) + K$$

à l'aide de laquelle on calculera l'effet total produit par les causes perturbatrices pendant la durée de la vaporisation. Soient :

- τ la vaporisation du thermomètre T, après correction des perturbations extérieures,
- M la valeur en eau du calorimètre métallique et des appendices qui en font partie,
- V le volume, ramené à $0°$ et à la pression $0^{m},760$, de l'air qui a traversé l'appareil,
- T la température constante de cet air à son arrivée,
- λ la chaleur latente de vaporisation du sulfure de carbone dans les conditions où elle s'est opérée.

Nous aurons

$$p\lambda = (P + M)\tau + V \,.\, 1{,}2937 \,.\, 0{,}237 \,.\left(T - \frac{\theta + \theta'}{2}\right).$$

De cette équation on déduit la valeur de λ, laquelle comprend les petites erreurs qui pourraient provenir de l'appréciation inexacte des éléments de l'appareil.

On répète l'expérience en remplaçant l'eau du calorimètre par le liquide dont on veut déterminer la chaleur spécifique,

et l'on réalise des conditions aussi semblables que possible à celles de l'expérience sur l'eau. Soient :

- p' le poids du sulfure de carbone vaporisé,
- V' le volume de l'air, réduit à 0° et sous la pression $0^m,760$,
- T' la température de l'air à son arrivée dans l'appareil,
- P' le poids du liquide placé dans le calorimètre,
- c la chaleur spécifique inconnue de ce liquide,
- τ' l'abaissement de température subi par le calorimètre, après correction des causes perturbatrices.

Nous aurons

$$p\lambda = P'c\tau' + M\tau' + V \,.\, 1{,}2937 \,.\, 0{,}237 \left(T' - \frac{\theta' + \theta}{2}\right).$$

On tire c de cette équation, en mettant pour λ la valeur qui a été trouvée dans l'expérience faite avec l'eau.

Cette méthode peut être très-utile pour déterminer la chaleur spécifique, aux températures ambiantes, des liquides que l'on ne peut obtenir qu'en petite quantité, car on peut donner de petites dimensions à l'appareil calorimétrique. On peut même le faire souffler en verre, et s'en servir alors pour les liquides qui attaqueraient les métaux.

SUR LES CHALEURS TOTALES DE VAPORISATION

DE QUELQUES AUTRES LIQUIDES.

Je crois utile d'ajouter aux résultats que je viens d'inscrire sur les chaleurs latentes de vaporisation sous diverses pressions, la description succincte de quelques expériences que j'ai faites en 1843 sur le même sujet, mais à un point de vue différent. Je me proposais alors de chercher s'il n'existait pas une relation générale entre les chaleurs latentes de vaporisation des corps, et leurs poids atomiques ou leurs densités à l'état de vapeur. La méthode expérimentale devait pouvoir s'appliquer à toutes les substances, quelle que fût leur nature chimique, à celles qu'on ne peut obtenir qu'en petite quantité, comme à celles que l'on se procure facilement pures et en quantité considérable. D'après cela, la petite chaudière de distillation et la partie du calorimètre qui devait recevoir la vapeur devaient être en verre. La figure 12, planche II, donne une idée suffisante de l'appareil. La petite chaudière A, exécutée par un souffleur habile avec un tube de verre de trente-cinq millimètres de diamètre, porte une tubulure latérale *ab*, à laquelle est soudé en *b* un tube en verre *cde* courbé; elle se termine en haut par un tube ouvert *fg*.

Le calorimètre se compose d'un vase cylindrique en laiton mince BCDE, muni d'une tubulure intérieure et incli-

née *ij*. Le récipient M de vapeur, également soufflé en verre, se compose d'une capacité M qui reçoit le liquide provenant de la condensation de la vapeur, surmonté d'un espace B, et d'un tube de verre *lmn* tourné en spirale, pour achever la condensation de la vapeur. Une tubulure latérale, inclinée, est mastiquée dans la tubulure *ij* du vase en laiton BCDE. Le col *cde* de la petite chaudière s'engage dans la tubulure inclinée du récipient M, à l'aide d'un bouchon de liége.

Voici maintenant la manière d'opérer. La chaudière A contient le liquide que l'on veut distiller; elle est ajustée au calorimètre, et celui-ci a reçu la quantité normale d'eau. L'agitateur est en marche, et l'on note de minute en minute les indications du thermomètre du calorimètre. En même temps on chauffe la petite chaudière A avec une lampe à gaz, dont on règle successivement la flamme. L'air dilaté s'échappe surtout par l'orifice du tube *fg*, qui est resté ouvert. Lorsque le liquide commence à bouillir, les premières vapeurs s'échappent également par le tube *fg*; les vapeurs qui arrivent dans le col BC s'y condensent et échauffent les parois. Tant que le thermomètre montre la même variation de température, de minute en minute, le calorimètre n'est pas influencé par le changement calorifique opéré sur la chaudière A; aussitôt qu'un changement sensible se manifeste, on bouche l'orifice *g* et toute la vapeur se rend dans le calorimètre. Lorsque la quantité distillée est suffisante, on retire la lampe, on ouvre l'orifice *g*, et l'on continue à observer le thermomètre de minute en minute. Ce n'est qu'après plusieurs minutes que le liquide condensé dans le récipient M s'est mis en équilibre de température avec l'eau ambiante; le thermomètre montre alors des variations par-

faitement régulières. On calcule l'influence des causes perturbatrices à l'aide des observations de la période initiale et de la période finale, ainsi que nous l'avons souvent indiqué.

Le poids du liquide condensé est déterminé, à la fin de l'expérience, par des pesées du calorimètre.

Il eût été difficile de déterminer la valeur exacte, en eau, du calorimètre et de ses divers appendices, d'après leurs poids et leurs capacités calorifiques ; on l'a obtenue plus sûrement par une série d'expériences sur la chaleur totale de la vapeur d'eau, que l'on admettait égale à 636,7 comme elle a été donnée par mes anciennes expériences. J'avais déterminé, avec le petit appareil, les chaleurs latentes des vapeurs de quelques liquides sur lesquels j'ai expérimenté, plus tard, dans le grand appareil. La comparaison des résultats obtenus sur une même substance dans les deux appareils permet de reconnaître le degré de confiance que l'on doit accorder aux résultats qui ont été obtenus avec le petit. Je commencerai par transcrire ces dernières expériences :

Sulfure de carbone.			*Alcool.*			*Éther.*			
	I	II		I	II		I	II	III
P	26,647	28,885	P	14,018	13,192	P	14,052	19,110	19,392
θ	6,45	6,24	θ	8,82	10,41	θ	6,21	6,28	6,22
θ'	10,23	10,31	θ'	15,74	16,82	θ'	8,51	9,31	9,31
Log M	2,8220372	2,8220372	Log M	2,7331973	2,7331973	Log M	2,8220372	2,8220372	2,8220372
τ	3,7965	4,1154	τ	6,838	6,370	τ	2,3038	3,0257	3,0715
λ	94,574	94,575	λ	263,35	261,21	λ	104,37	105,10	105,13
Q	2,415	2,434	Q	8,896	9,526	Q	4,523	4,95	4,95
X	96,989	97,009	X	272,246	270,736	X	108,893	110,05	110,08
Moyenne = 96,999			Moyenne = 271,49			Moyenne = 109,67			
Nous avons trouvé 96,80 avec le grand appareil (page 800).			Cette valeur est sensiblement plus forte que 265,5 donné par le grand appareil (page 813).			Nous avons trouvé avec le grand appareil 109,12 (page 820) qui diffère peu.			

On peut conclure de ces expériences qu'à l'aide du petit appareil, dont les éléments sont calculés comme je l'ai dit, on trouve, pour les chaleurs totales de vaporisation, des valeurs qui diffèrent peu de celles que l'on a obtenues avec le grand appareil. Je vais inscrire maintenant les valeurs que j'ai obtenues pour les chaleurs totales de quelques liquides que je ne pouvais pas préparer en quantité assez considérable pour opérer dans le grand appareil, ou qui auraient attaqué les métaux.

Alcool amylique.

	I	II
P	16gr,735	18,643
θ	6°,48	6,80
θ'	11°,61	12,21
Log M	2,8220372	2,8220372
τ	5°,1612	5,7112
λ	204,72	203,35
Q	7,546	7,937
X	212,266	211,287

Moyenne X = 211,78

Essence de térébenthine.

	I	II	III
P	18gr,947	19,454	20,910
θ	6°,32	6,46	6,37
θ'	10°,18	10°,33	10,65
Log M	2,8220372	2,8220372	2,8220372
τ	3°,878	3°,8776	4,2931
λ	136,96	132,31	136,28
Q	4,144	4,307	4,458
X	140,104	136,617	140,738

Moyenne X = 139,15

Essence de citron.

	I	II
P	16gr,748	15,685
θ	5°,67	6,63
θ'	9°,62	10,33
Log M	2,8220372	1,8220372
τ	3°,9371	3,6850
λ	156,05	155,95
Q	4,33	4,65
X	160,38	160,60

Moyenne X = 160,49

Pétrolène récemment distillé sur du potassium.

	I	II
P	17gr,820	19,398
θ	6°,38	6,89
θ'	11°,41	12,52
Log M	2,8220372	2,8220372
τ	5°,067	5,664
λ	188,75	190,87
Q	4,819	5,294
X	193,569	196,164

Moyenne X = 194,866

Éther chlorhydrique.	I	II
P	25gr.,830	24,430
θ	2°,06	2,84
θ'	5°,90	6,39
Log M	2,8220372	2,8220372
τ	3°,7326	3,4642
λ	95,923	94,127
Q	2,566	2,770
X	98,489	96,906

Moyenne X = 97,70

Éther iodhydrique.	I	II
P	46gr.,965	48,170
θ	5°,48	6,73
θ'	9°,54	10,86
Log M	2,8220372	2,8220372
τ	4°,063	4,1463
λ	57,426	57,165
Q	1,549	1,765
X	58,975	58,930

Moyenne X = 58,95

Brôme.	I	II
P	59gr.,391	62,705
θ	6°,67	6,13
θ'	11°,18	10,90
Log M	2,8135543	2,8135543
τ	4°,5655	4,7686
λ	50,041	49,504
Q	1,196	1,166
X	51,237	50,670

Moyenne X = 50,953

Chloride d'étain.	I	II
P	67gr.,810	69,800
θ	6°,53	6,70
θ'	11°,20	11,48
Log M	2,8135543	2,8135543
τ	4°,6882	4,855
λ	45,006	45,278
Q	1,675	1,717
X	46,681	46,995

Moyenne X = 46,838

Chlorure d'arsenic.			*Chlorure phosphoreux.*			*Éther acétique.*		
	I	II		I	II		I	II
P	49^{gr},210	48,305	P	42^{gr},225	48,255	P	33^{gr},680	34,140
θ	6°,45	6,45	θ	3°,91	6,19	θ	6°,65	7,47
θ′	11°,51	11,40	θ′	8°,15	10,96	θ′	15°,94	16,92
Log M	2,8135543	2,8135543	Log M	2,8135543	2,8135543	Log M	2,7331973	2,7331973
τ	5°,1233	5,0222	τ	4°,2354	4,8327	τ	9°,081	9,353
λ	67,772	67,679	λ	65,295	65,193	λ	144,61	146,77
Q	2,026	2,006	Q	1,705	2,293	Q	8,540	9,073
X	69,798	69,685	X	67,000	67,486	X	153,150	155,843
Moyenne X = 69,741			Moyenne X = 67,243			Moyenne X = 154,49		

Le tableau suivant renferme les chaleurs totales de vaporisation sous la pression ordinaire de l'atmosphère, que j'ai trouvées pour quelques liquides par ce procédé très-simple :

Alcool amylique	211,78
Essence de térébenthine	139,15
Essence de citron	160,49
Pétrolène	194,87
Éther chlorhydrique	97,70
Éther iodhydrique	58,95
Brôme	50,95
Chloride d'étain	46,84
Chlorure d'arsenic	69,74
Chlorure phosphoreux	67,24
Éther acétique	154,49

J'ai fait également des expériences pour déterminer les chaleurs de vaporisation de quelques-uns de ces derniers liquides sous de faibles pressions, à l'aide d'un appareil semblable à celui que j'ai décrit, page 779; j'en donne ici les résultats :

Éther chlorhydrique.	I	II	III
P	$25^{\mathrm{gr}},985$	31,460	29,600
F	$345^{\mathrm{mm}},00$	313,0	337,5
θ	$7^{\circ},49$	7,51	6,27
θ′	$3^{\circ},23$	2,32	2,36
Log M	2,7331973	2,7331973	2,8220372
Pc(θ − θ′)	84,66	102,78	80,73
τ	$4^{\circ},361$	5,222	4,0767
λ	94,054	93,067	94,149
Q	2,327	2,158	1,879
X	96,381	95,225	96,028

Moyennes X = 95,68
F = $342^{\mathrm{mm}},0$

Éther iodhydrique.	I	II
P	$65^{\mathrm{gr}},480$	68,903
F	$29^{\mathrm{mm}},0$	30,0
θ	$13^{\circ},01$	12,06
θ′	$6^{\circ},94$	5,72
Log M	2,7331973	2,7331073
Pc(θ − θ′)	138,62	138,77
τ	$6^{\circ},0016$	6,3051
λ	51,703	51,667
Q	1,620	1,443
X	53,323	53,110

Moyennes X = 53,216
F = $29^{\mathrm{mm}},5$

Éther acétique.	I	II
P	$32^{\mathrm{gr}},680$	19,820
F	$54^{\mathrm{mm}},5$	33,0
θ	$10^{\circ},47$	13,41
θ′	$3^{\circ},66$	9,12
Log M	2,7331973	2,7331973
Pc(θ − θ′)	181,76	142,03
τ	$6^{\circ},9904$	4,2021
λ	121,66	121,86
Q	3,723	6,00
X	125,383	127,860

Moyennes X = 126,621
F = $43^{\mathrm{mm}},8$

Enfin, le premier Mémoire inséré dans ce volume, celui qui traite de la chaleur spécifique des gaz et des vapeurs, fournit les éléments nécessaires au calcul des chaleurs totales de vaporisation d'un grand nombre de substances. Mais, à cause du but spécial qu'on s'est proposé dans ces recherches, l'appareil était disposé pour que les perturbations fussent aussi semblables que possible dans les deux expériences que

l'on devait combiner pour en déduire la chaleur spécifique de la vapeur; l'on ne s'était pas attaché à obtenir, avec la plus grande précision, les valeurs absolues des quantités totales de chaleur dans chaque expérience individuelle. De plus, la vapeur arrivait toujours *suréchauffée* dans le calorimètre, de sorte que, pour obtenir la chaleur totale de vaporisation qui se rapporte à la vapeur saturée, il faut retrancher de la chaleur observée celle que la vapeur abandonne pour descendre de la température avec laquelle elle arrive à celle qu'elle présenterait si elle était saturée sous la même pression. Or cette correction ne peut pas être faite avec certitude. Nous avons vu, en effet, que la chaleur spécifique des gaz liquéfiables par compression n'est pas constante, mais qu'elle augmente avec la température. Cette variation est considérable pour l'acide carbonique (page 128) et tout porte à croire qu'elle est encore plus grande pour les vapeurs, surtout dans le voisinage de leur liquéfaction. On s'exposerait donc à de grandes erreurs si l'on admettait que les chaleurs spécifiques des vapeurs rapprochées de leur saturation sont égales à celles que nous avons trouvées, comme moyennes, dans des intervalles de températures très-supérieures à celle de la liquéfication. Ces considérations m'ont déterminé à chercher directement les chaleurs de vaporisation sur les vapeurs saturées, et à ne pas les déduire des expériences faites sur les vapeurs surchauffées, telles qu'elles sont consignées dans le Mémoire sur la chaleur spécifique des fluides élastiques.

FIN DU TOME SECOND.

TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS CE VOLUME.

MÉMOIRE SUR LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DES FLUIDES ÉLASTIQUES.

PREMIÈRE PARTIE.

Chaleur spécifique des fluides élastiques sous la pression de l'atmosphère.

DEUXIÈME PARTIE.

Sur la capacité calorique des gaz sous diverses pressions.

TROISIÈME PARTIE.

Détermination expérimentale de quelques éléments physiques qui ont été utilisés dans le calcul de la chaleur spécifique des gaz et des vapeurs.

QUATRIÈME PARTIE.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

PREMIÈRE PARTIE.

DEUXIÈME PARTIE.

TROISIÈME PARTIE.

QUATRIÈME PARTIE.

CINQUIÈME PARTIE.

DEUXIÈME MÉMOIRE

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.